Rok VI. październik—listopad 1948 Nr 10—11

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego
oraz
Instytutu Chemicznego

miesięcznik

Treść numeru:

Z zasiłku Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

Redakcja i Administracja Gliwice Politechnika

CENA NINIEJSZEGO ZESZYTU 200 ZŁ.

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"
REVUE CHIMIQUE MENSUELLE
organe
de l'Association des Ingénieurs et Techniciens
de l'Industrie Chimique en Pologne,
de la Société Chimique de Pologne,
et
de l'Institut Chimique

Année VI Octobre—Novembre 1948 № 10-11

TABLE DES MATIÈRES

Rédaction: GLIWICE, Ecole Polytechnique Silésienne
Haute Silésie, P o l o g n e.

Rok VI październik — listopad 1948 Nr 10—11

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce,
Polskiego Towarzystwa Chemicznego
oraz
Instytutu Chemicznego

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

Kriometryczne oznaczanie czystości benzenu

The Purity Test of Benzene by the Cryometric Method.

Definicja punktu krzepnięcia.

Zazwyczaj punktem krzepnięcia cieczy nazywamy temperaturę współistnienia cieczy z nieskończenie małą ilością fazy stałej. Definicja ta nie jest ścisła, gdyż wszystkie ciecze, zwłaszcza zaś organiczne, rozpuszczają w sobie dość znaczne ilości gazów z powietrza oraz pochłaniają parę wodną i dwutlenek węgla. Obecność każdego z wymienionych gazów powoduje obniżenie punktu krzepnięcia. Np., benzen wysycony wszystkimi gazami tworzącymi powietrze z wyjątkiem pary wodnej i dwutlenku węgla posiada punkt krzepnięcia o 0.029° C niższy od odwodnionego i odgazowanego benzenu. Odgazowany zaś benzen wysycony wodą krzepnie w temperaturze o 0.095° C niższej, aniżeli benzen nie zawierający ani wilgoci, ani gazów. Ponieważ dawniej nie rozporządzaliśmy aparaturą umożliwiającą oznaczanie, lub dokładną ekstrapolację punktu krzepnięcia cieczy organicznych, odgazowanych, przyjęto, że punktem krzepnięcia jest temperatura współistnienia fazy ciekłej, wysyconej wszystkimi gazami powietrza z wyjątkiem dwutlenku węgla i pary wodnej, z nieskończenie małą ilością fazy stałej.

Wszystkie typy kriometrów zarówno różnicowych, jak też dylatometrycznych, które zostały zbudowane przez autora tego artykułu w okresie od 1943 r. do chwili obecnej [1]), umożliwiają dokładną ekstrapolację temperatury krzepnięcia substancji odwodnionej i odgazowanej. Wobec tego używając tych przyrządów, nazywać będziemy temperaturą krzepnięcia temperaturę równowagi bardzo małej ilości fazy stałej z cieczą nie zawierającą w sobie żadnych par i gazów.

Jest rzeczą zrozumiałą, że jeżeli substancja w ogóle nie zawiera w sobie żadnych zanieczyszczeń, definicja punktu krzepnięcia nieco się zmienia, gdyż wówczas ograniczenie ilości fazy stałej nie odgrywa żadnej roli, ponieważ temperatura krzepnięcia pozostaje stała, niezależnie od ilości procentowej zestalonej cieczy. Ponieważ kriometry o których mowa, umożliwiają badanie zależności pomiędzy temperaturą współistnienia fazy stałej z ciekłą w zależności od procentowej ilości fazy ciekłej L (lub procentowej ilości fazy stałej S) możemy poznać w przypadku substancji posiadających niewielkie ilości zanieczyszczeń dokładny kształt krzywej (L,T) (względnie (S,T), jeżeli na osi odciętych oznaczać będziemy każdorazowe wartości S a nie L). W przypadku substancji czystej krzywa przybiera postać linii prostej. Dla cieczy zanieczyszczonych otrzymujemy krzywe tym bardziej pochylone w stronę osi odciętych, im więcej zanieczyszczeń zawiera substancja. Jednocześnie ze zmianą kształtu krzywej, zmienia się również ekstrapolowany punkt krzepnięcia. Kształt krzywej (L,T) zależy nie tylko od ilości zanieczyszczeń, ale także od tego, czy faza stała nie zawiera nic prócz chemicznie czystych kryształów zestalonej cieczy, czy też posiada w sobie pewne ilości substancji postronnych. Kształt krzywej, o któ-

rej mowa, zależy również od tego, czy, w miarę wzbogacania się fazy ciekłej w produkty postronne, otrzymywane roztwory będą w pierwszym przybliżeniu podlegały prawu Raoulta, czy też będą wykazywały odchylenia, których wielkość będzie przekraczać błąd pomiarów kriometrycznych. Okoliczność tę trzeba brać pod uwagę, ale w proponowanej metodzie, opartej całkowicie na pomiarach porównawczych, nie odgrywa ona żadnej roli.

Czystość benzenów przemysłowych.

Do niedawna rozpowszechniony był pogląd, że po usunięciu tiofenu i węglowodorów nienasyconych oczyszczenie benzenu za pomocą rektyfikacji i wymrożenia staje się możliwe. Punkt ten widzenia okazał się niesłuszny. Badania lat ostatnich nasuwają przypuszczenia, że, za małymi zapewne wyjątkami, gdy benzen był otrzymywany syntetycznie metodami stosowanymi bardzo rzadko, niemal nikt nie miał preparatów czystych, a więc np. zawierających mniej aniżeli 0,035% zanieczyszczeń. Przyczyną tego było tworzenie się tzw. azeotropów i zeotropów prawie stycznych, a więc o izobarach niemal stycznych do poziomych przeprowadzonych przez punkt wrzenia benzenu. O tym temacie istnieją w literaturze polskiej bardziej szczegółowe rozważania [2]), dlatego też ograniczymy się do zaznaczenia, że azeotropy i zeotropy niemal styczne zawierają bardzo wysoki odsetek benzenu i bardzo nieznaczne ilości węglowodorów alifatycznych i pierścieniowych nasyconych o temperaturze wrzenia powyżej 90° i poniżej 101° C. Najczęściej są to izomeryczne heptany i metylocykloheksan. Powiększając liczbę półek na kolumnie destylacyjnej możemy do pewnego stopnia zmniejszyć liczbę i procentową zawartość poszczególnych substancji zanieczyszczających benzen, ale nie możemy dojść do usunięcia zanieczyszczeń tworzących azeotropy lub zeotropy o punktach wrzenia niezmiernie zbliżonych do temperatury wrzenia samego benzenu.

Niespodzianką było, że wielokrotna krystalizacja benzenu przez zwykłe wymrożenie nie doprowadza również do zupełnie czystego preparatu, chyba, że liczba krystalizacji zwiększy się ponad tę, która przestaje być rentowną. National Bureau of Standards zastosowało [3]) metodę oddzielania węglowodorów tłuszczowych i naftenowych za pomocą metody zwanej chromatograficzną. Użyto w tym celu aktywnej krzemionki (silica gelu). W parę lat później autor tego artykułu, początkowo sam, a następnie wspólnie z J. R. Andersonem poddał benzen krystalizacji bądź to z metanolu, bądź też z metanolo-wodnych roztworów i otrzymał preparaty które nie zawierały więcej, aniżeli 0.001_5% węglowodorowych zanieczyszczeń. Odcinek krzywej (L, T) w granicach od $L = 100\%$ do $L + 30\%$ nie różnił się kształtem od linii prostej. Odchylenia po obu stronach linii prostej nie przekraczały 0.002° C, co leżało w granicach dokładności odczytań temperaturowych.

Rozporządzając takim preparatem i kilkoma innymi, do benzenu używanego do nitrowania włącznie, można z łatwością otrzymać dane doprowadzające do wykreślenia pęku krzywych (L, T) dokładnie obrazujących czystość poszczególnych preparatów benzenu.

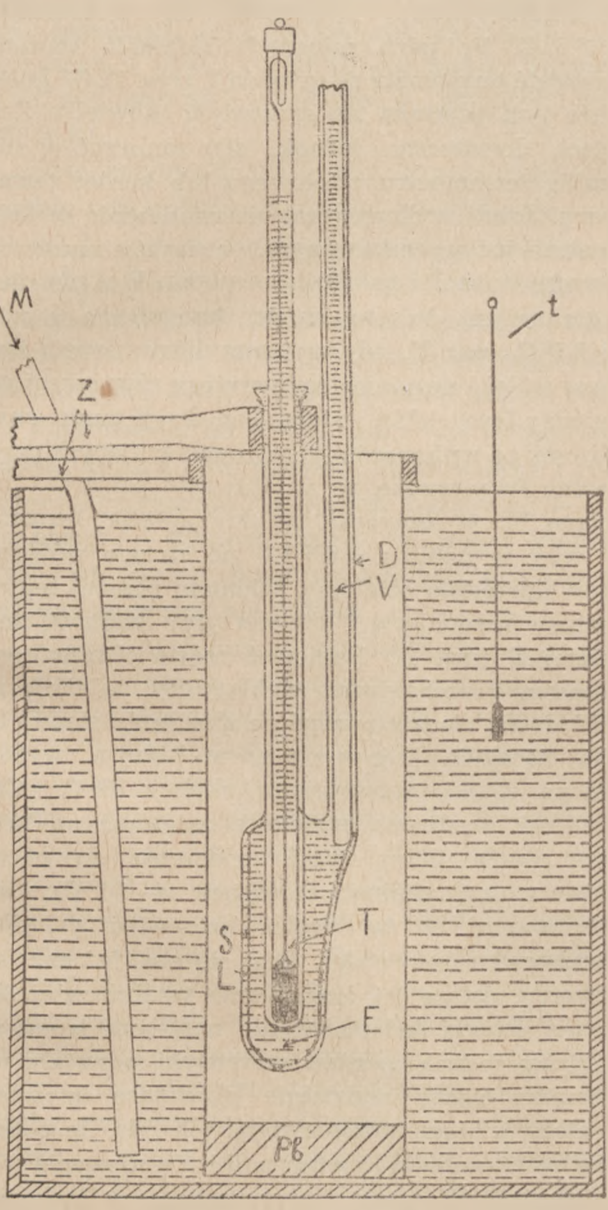
Opierając się na przeprowadzonych badaniach z użyciem tzw. kriometrów dylatometrycznych, można było przystąpić do skonstruowania uproszczonego przyrządu przystosowanego do szybkiego i dokładnego scharakteryzowania dowolnej próbki benzenu.

Kriometr dylatometryczny do badania stopnia czystości benzenu.

Kriometry różnicowe i dylatometryczne zaproponowane do użytku przez autora [4]) tego artykułu nadają się do pomiaru temperatur równowagi pomiędzy fazą ciekłą i stałą. Ilość wytworzonej fazy stałej jest w obu typach przyrządów mierzona, jednakże znacznie dokładniej za pomocą kriometrów dylatometrycznych. Ponieważ chodzi tu o badanie w stanie równowagi fazy ciekłej i stałej, autor zaproponował nazywać odnośną metodę statyczną. Zasada, na której opiera się metoda pomiaru temperatury owej równowagi była już opisana parokrotnie [1, 4]) dlatego wspomnimy krótko, że polega ona na mierzeniu temperatury cieczy, otoczonej dwiema stykającymi się ze sobą warstewkami fazy stałej S i fazy ciekłej L. Warstewki te przylegają do ścianki wewnętrznej kriometru, jak to wskazuje rys. 1. W ten sposób tworzymy nieprzepuszczalną dla ciepła ochronę cieczy E, znajdującej się w środku kriometru. Nazwa przyrządu wskazuje, że jest on zaopatrzony w urządzenie do badania zmiany objętości substancji podlegającej częściowemu zestaleniu. Tak więc w rurce D umieszczamy już po odwodnieniu i odgazowaniu cieczy skalę dylatometryczną V. Badając więc zmiany położenia menisku wytworzonego pomiędzy szerszą rurką D i węższą V, możemy w ten sposób określać względną ilość cieczy, która została zestalona. Temperaturę mierzymy w gnieździe T za pomocą bądź to termometru rtęciowego zaopatrzonego w podziałki umożliwiające odczytywanie setnych części stopnia, bądź też za pomocą termopary. W dotychczasowych badaniach oznaczano temperatury równowagi z dokładnością do 0.001 — 0.002° C. W badaniach stopnia czystości benzenu wystarcza dokładność 0.01° C.

Rurka D nie może być węższa od 12 — 14 mm ze względu na konieczność utrzymywania dość

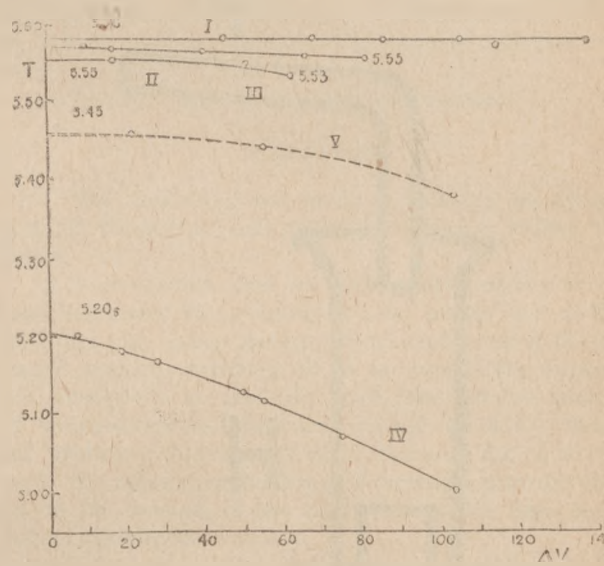
energicznego wrzenia w czasie odwadniania i odgazowywania benzenu. Przekrój rurki V należy regulować tak, aby mieć dostatecznie dokładny pomiar zmian objętości wywołanej częściowym wymrożeniem cieczy .Ponieważ dla celu zbadania stopnia czystości benzenu wystarcza przeprowadzenie pomiarów porównawczych, notujemy jedynie różnice $V_0 - V$ w wyrażeniu $\Delta V = V_0 - V$, gdzie V_0 i V są to bezpośrednie odczytania poło-



Rys. 1.
Kriometr dylatometryczny do badania stopnia czystości benzenu. Przyrząd umieszczony w kriostacie.

żeń menisku na skali. Pierwsza wartość odpowiada objętości, jaką zajmował benzen, gdy w stanie ciekłym oziębiony został do temperatury krzepnięcia, druga zaś odpowiada stanowi, gdy wytworzona została pewna ilość fazy stałej. W tak prowadzonych pomiarach zamiast krzywej (L,T), o której była mowa wyżej, badamy charakter krzywej $(\Delta V,T)$, gdzie ΔV jest bezwzględnym zmniejszeniem objętości spowodowanej dzięki częściowemu zestaleniu badanej próbki benzenu.

Chcąc zbadać stopień czystości benzenu, należy uprzednio wycechować dany kriometr. W tym celu należy sporządzić wykres krzywych $(\Delta V,T)$ dla kilku najbardziej charakterystycznych próbek benzenu, a więc np. dla najczystszego produktu handlowego, dla benzenu używanego do nitrowania, oraz dla odpowiednio sporządzonej mieszaniny tych dwóch preparatów. Mając taki pęk krzywych można scharakteryzować z dostateczną dokładnością stopień czystości badanej próbki oznaczając jedną tylko, lub, przy bardziej dokładnej charakterystyce, dwie temperatury T_1 i T_2 dla **wartości** ΔV_1 i ΔV_2.



Rys. 2.
Krzywe $(\Delta V, T)$ charakteryzujące stopień czystości różnych preparatów benzenu.

Dla przykładu na rys. 2 podanych jest kilka krzywych, charakteryzujących stopień czystości pięciu preparatów benzenu. Krzywa I nie różni się na poznanym odcinku wartości ΔV i T od linii prostej. Jest to preparat otrzymany z najczystszego benzenu III znajdującego się w handlu w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej przez dwukrotną krystalizację z metanolu w temperaturze poniżej -20^0 C. Krzywa II otrzymana została dla najczystszego preparatu otrzymanego w Stanach Zjednoczonych w skali technicznej przez wielokrotne częściowe wymrażanie benzenu do nitrowania. Krzywa IV została otrzymana dla benzenu nitracyjnego, wreszcie krzywa V dla mieszaniny benzenu III z benzenem IV w stosunku 1 do 2.

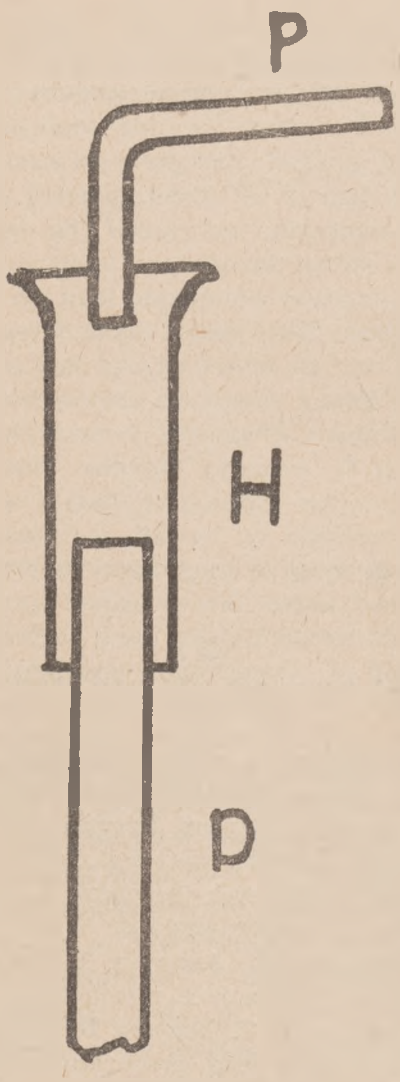
Rozporządzając takim wykresem, można obecnie charakteryzować stopień czystości dowolnej próbki benzenu przez znalezienie jednego punktu (lub dwóch) na krzywej. Gdyby chodziło o bardziej dokładne scharakteryzowanie danego preparatu, należy zbadać kilka punktów na krzywej $(\Delta V,T)$, tak aby wykreślić całą krzywą i aby wyekstra-

polować punkt krzepnięcia T dla $L = 100\%$. Znając zaś punkt krzepnięcia, obliczyć można stężenie molowe zanieczyszczeń z równania:

$$Z\% = \Delta T \times 1.5\% \text{ mol.}$$

Sposób wykonania pomiaru.

Rozpoczynamy od napełnienia 75% pojemności kriometru badaną próbką benzenu. Umieszczamy przyrząd w pionowej pozycji na grzejniku elektrycznym i doprowadzamy ciecz do łagodnego wrzenia, następnie dolewamy stopniowo coraz więcej benzenu tak, aby nie przerywać wrzenia.



Rys. 3.
Nasadka *H* ułatwiająca usuwanie wody z benzenu wrzącego w kriometrze.

Gdy wypełnimy cieczą naczynie kriometryczne *E* (rys. 1) oraz 1/3 część rurki *D*, umieszczamy nad końcem rurki *D* rurkę *H* (rys. 3) zaopatrzoną w cieńszą zgiętą rurkę połączoną ze ssawką wodną *P*. W czasie wrzenia benzenu usuwamy nie tylko gazy w nim rozpuszczone, ale również wodę w postaci hetero-azeotropu benzen — woda. Najczęściej można zaobserwować, jak stopniowo posuwa się ku górze pierścień utworzony z mgiełki, świadczący, że w tym miejscu kondensuje się para wodna i benzen. Aby ułatwić usunięcie tego pierścienia, należy ostrożnie podgrzewać odpowiednie miejsca wzdłuż rurki *D* tak, aby wreszcie mgiełka znikła u wylotu rurki *D*. W parę sekund później przerywamy wrzenie, usuwamy nasadkę *H* i wprowadzamy skalę dylatometryczną (rurka *V*). Rurkę tę należy uprzednio nieco podgrzać, aby usunąć wilgoć z jej powierzchni.

Po usunięciu wilgoci i gazów z cieczy badanej, kriometr szybko oziębiamy do temperatury $+5.5^0$ C. Po paru minutach ziębienia możemy wstawić termometr do gniazda *T* (rys. 1). W gnieździe tym powinna się znajdować niewielka ilość rtęci, dostateczna jednak, aby zanurzyć w niej kulkę termometru rtęciowego lub koniec termopary. Jeżeli wykonywamy doświadczenie w kriometrze już wycechowanym, wystarczy zanotować temperaturę *T* i położenie menisku: V_0, gdy ciecz ogrzana jest do temperatury krzepnięcia, a więc $+5.5^0$ C, oraz *V*, gdy wytworzyliśmy pewną ilość fazy stałej i notujemy temperaturę równowagi pomiędzy fazą ciekłą i stałą. Ten drugi punkt znajdziemy po wykonaniu szeregu następujących czynności. Po pierwsze, po zanotowaniu położenia menisku V_0 w temperaturze krzepnięcia benzenu, a więc w pobliżu $+5.5^0$ C; po drugie wówczas, gdy uprzednio oziębimy kriometr poniżej temperatury krzepnięcia i wytworzymy warstwę fazy stałej *S* (rys. 1). Ponieważ często obserwujemy znaczne przechłodzenia ciekłej fazy, należy przechłodzoną ciecz zanurzyć na chwilę do zlewki lub do naczynia D e w a r a, w którym wytworzona została temperatura około -10^0 C. Częstokroć wystarcza częściowo zanurzyć na krótką chwilę dolną część kriometru do naczynia z mieszaniną chłodzącą (-10^0 C), aby wytworzyć w tej części kriometru pożądaną warstewkę fazy stałej. Gdy się ona już raz wytworzy, dalsze jej formowanie wzdłuż całej długości ścianki kriometru nie nastręcza trudności. Gdyby jednak zamiast warstewki powstały wewnątrz cieczy oddzielnie pływające kryształy, należy je stopić pozostawiając ich tyle, ile potrzeba do wywołania krystalizacji i uformowania warstewki *S*. W czasie wytwarzania fazy stałej obserwujemy dość znaczne zmniejszenie się objętości, wskutek tego menisk w rurce *D* stopniowo się opuszcza w dół. Już podczas cechowania przyrządu wzorcowymi próbkami benzenu (rys. 2), nabieramy pewnej wprawy w ocenie, jak wiele wytworzyliśmy fazy stałej, gdy menisk znajdował się na tej lub innej podziałce. Z tego doświadczenia obecnie korzystamy i przerywamy wymrażanie benzenu, gdy menisk będzie na określonej podziałce skali *V*. Osiągnąwszy ten punkt, wyjmujemy przyrząd z mieszaniny chłodzącej i usuwamy szybko z jego powierzchni przylegającą doń ciecz ziębiącą. Wytarcie takie zazwyczaj wystarcza, aby

jednocześnie wytworzyć pomiędy ścianką naczynia kriometrycznego a warstewką fazy stałej cienką warstewkę fazy ciekłej *L* (rys. 2). Przenosimy obecnie kriometr do kriostatu, w którym utrzymujemy temperaturę możliwie bliską do + 5.55° C. Czekamy obecnie od 20 do 40 minut, aż się ustali stała temperatura w naczyniu *E*. Od czasu do czasu notujemy położenie menisku na skali *V* oraz wskazania termometru. Z chwilą ustalenia się temperatury uważamy pomiar za skończony. Należy zaznaczyć, że, o ile kriostat utrzymuje stałą temperaturę około + 5.55° C, pod koniec pomiaru położenie menisku w rurce *V* pozostaje niezmienne.

Obie wartości *T* i ΔV służą do znalezienia położenia odpowiedniego punktu na wykresie.

Jeżeli potrzebna nam jest większa dokładność scharakteryzowania stopnia czystości benzenu, oznaczamy dwa lub większą liczbę punktów, umożliwiających nam wykreślenie odcinka odpowiedniej krzywej ($\Delta V,T$). Doświadczenie jednak należy doprowadzić do końca zanim się przedostaną dzięki dyfuzji dostrzegalne ilości wilgoci i rozpuszczonych gazów z powietrza. Zazwyczaj w ciągu trzech — czterech godzin, w ciągu których ustala się odcinek pożądany krzywej, przenikania takiego zauważyć nie można.

Jest rzeczą pożądaną, aby zainteresowane wytwórnie, zwłaszcza zaś instytuty badawcze i pracownie uczelni wyższych posiadały kriometry zatopione z preparatami dostatecznie czystego benzenu celem sprawdzania i porównywania z preparatami benzenu umieszczonymi w kriometrach dylatometrycznych otwartych. Wspomniane kriometry z cieczą wzorcową powinny być zatopione po uprzednim zestaleniu odgazowanego i odwodnionego preparatu i po wytworzeniu wysokiego rozrzedzenia wewnątrz przyrządu. Sposób zatapiania został opisany gdzie indziej [4]). Gdyby więc wycechowany kriometr używany do oznaczania stopnia czystości benzenu uległ stłuczeniu, lub gdyby uszkodzony został termometr, można z łatwością porównać temperatury równowagi w dwóch kriometrach: zatopionym i niewycechowanym, aby móc ominąć cechowanie, czy to nowego przyrządu, czy też zmienionego termometru.

STRESZCZENIE.

1. Zaproponowano podawać punkt krzepnięcia substancji ciekłej lub roztopionej odnosząc go do odwodnionej odgazowanej próbki.

2. Opisano uproszczony typ kriometru dylatometrycznego do badania stopnia czystości benzenu. Do badań posługiwać się można dowolnym typem termometru bez świadectwa, byle dawał możność mierzenia temperatury względnej z dokładnością do 0,01° — 0,02° C. Skala dylatometryczna jest również dowolna, służy ona do porównawczych oznaczeń ilości cieczy przemienionej w fazę stałą.

3. Aby móc posługiwać się opisaną metodą kriometryczną, należy dla danego przyrządu oznaczyć doświadczalnie kilka krzywych ($\Delta V, T$), odkładając na osi odciętych wartości względne ΔV, a na osi odciętych temperatury równowagi pomiędzy fazą ciekłą i stałą. Mając pęk takich krzywych, wystarcza oznaczenie jednego punktu $\Delta V, T$, aby scharakteryzować stopień czystości benzenu.

4. Opisano sposób wykonywania pomiaru.

SUMMARY.

1. The suggestion was given to measure the freezing point of dehydrated and degasified liquid or melted substance.

2. A simplified type of dilatometric cryometer has been described. For carrying out the purity test of benzene one may use a mercury thermometer or a thermocouple without certificate so as to express the temperature changes in an arbitrary scale. The relative accuracy of temperature measurements should be 0,01° — 0,02° C. An arbitrary dilatometric scale (tube *V* fig. 1) is also used. The changes in volume ΔV correspond to the changes in the amount of the liquid which has been solidified in cryometric vessel *E*.

3. For carrying out the purity test of benzene several curves (ΔV, T) expressing the change in the solid liquid phase equilibrium temperature *T* with the change of the amount of solid phase formed should be established. Having such a diagram (fig. 2) one may characterise the purity of benzene sample by obtaining only one point on the ($\Delta V, T$) curve.

4. Details of the experiment including the dehydration and the degasification of the sample and the determination of ΔV and *T* values are described.

Warsaw, September, 1948. Warszawa, Wrzesień, 1948 r.

PRZYPISY.

1) W. Świętosławski, J. Phys. chem., **47**, 590 (1943). 2) W. Świętosławski, Przemysł Chem.,**26**, (III), 33 — 36 (1947). 3) J. Mair, A. H. Glasgow, F. D. Rossini, J. Research, Nat. Bur. Standards. **27**, 606, (1941); ibid., **32**, 185 (1944); **32**, 197 (1944). 4) W. Świętosławski, Roczniki Chem., **21**, 94 — 107 (1947).

UZUPEŁNIENIE:

Przypisy do artykułu doc. K. Kapitańczyka — **Z chemii trójtlenku siarki** [Przegląd Chemiczny **6**, 220 (1948)] należy uzupełnić następującymi danymi:

1) A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie. Berlin (1938). 2). P. Baumgarten, Ber. **59**, 1165 (1926); **62**, 823, (1929); **64**, 1505 (1931); **73**, 1397 (1940). 3). R. Weber, Ber. **20**, 86 (1887). 4). Gmelins, Hb. d. anorg Chemie, Stickstoff-Band, 726, 806—807 (1936).

W. KUCZYŃSKI, S. PRZYBORO i W. F. KOTTERAS

Uszlachetnianie polskich węgli brunatnych. II. Przyczynek do poznania dalszych krajowych węgli brunatnych.*)

Etudes sur les lignites polonaises. II.

Prowadzone przez nas badania węgli brunatnych nie mogły z różnych względów objąć zbyt szerokiego zakresu tematycznego. Musieliśmy ograniczyć się przeto głównie do badania jednego ze składników węgla brunatnego, mianowicie wosku montanowego. Zawartość surowego wosku (bituminów) oraz własności tegoż wosku dają mimo wszystko pewne pojęcie o wartości danego węgla pod względem przeróbki chemicznej. Szczegółowsze badania zostały w tym względzie przeprowadzone z węglem konińskim (z kopalni Morzysław). Wyniki tych badań ogłoszono uprzednio [1]).

W dalszym ciągu dla stworzenia bardziej kompletnego obrazu zajęliśmy się badaniem próbek węgli z innych zagłębi. W myśl uwag, przytoczonych na wstępie, i w tym przypadku badania z konieczności oparły się głównie na ekstrakcji bituminów obok prób w innym kierunku, o których mowa niżej.

W celu uzyskania surowca do badań zwróciliśmy się w lecie 1947 r. do Dyrekcji Zjednoczenia Przemysłu Węgla Brunatnego w Żarach z prośbą o nadesłanie średnich próbek węgla, z różnych kopalń dolnośląskich i nadodrzańskich. W odpowiedzi na nasz apel otrzymaliśmy w krótkim czasie potrzebne próby węgla z następujących kopalń: Smogóry, Lubań, Turów i Żary. Kopalnia Turów nadesłała trzy próbki: I. z poziomu pierwszego (węgiel górny), II. z poziomu drugiego, oraz III. z poziomu trzeciego (węgiel „brykietowy").

Za sprawne i życzliwe załatwienie naszej prośby składamy na tym miejscu podziękowanie zarówno Dyrekcji Zjednoczenia jak i Dyrekcjom wymienionych kopalń.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.**)

a) Charakterystyka zewnętrzna nadesłanych prób węgli. Surowe węgle, nadesłane z kopalń znacznie różniły się między sobą swoim wyglądem zewnętrznym, jak widać z przytoczonej niżej charakterystyki.

L. p.	Pochodzenie próbki	Barwa	Struktura	Przełom
1.	Smogóry	brunatny	niejednolita, przeważnie grudkowo - ziarnista. Zdarzają się części o strukturze drzewiastej.	grudki, częściowo drzewiasty
2.	Lubań	ciemno-brunatny	jednolita, zbita, przeważnie drzewiasta	drzewiasto-muszlowy
3.	Turów I	ciemno-brunatny	jednolita, zbita, częściowo drzewiasta	muszlowo blaszkowy
4.	Turów II	ciemno-brunatny	wybitnie niejednolita, część wybitnie drzewiasta, część zbita ze śladami zaledwie struktury drzewiastej	część węgla o przełomie drzewiastym, część o blaszkowym z tłustym połyskiem
5.	Turów III	od brunatnego do czarnego	niejednolita, przeważnie drzewiasta	gładkie, wyraźne płaszczyzny łupliwości, częściowo matowy, częśc. o połysku tłustym
6.	Żary	szaro - brunatny	niejednolita, częściowo gąbczasta, łatwo rozsypuje się, częściowo zbita, oba rodzaje ze śladami struktury drzewiastej	częściowo matowy, ziemisto - ziarnisty, częściowo blaszkowy z tłustym połyskiem
7.	Morzysław	brunatny	grudkowo - ziarnista	grudki

*) Referat wygłoszony na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu.

**) Pomiary przeprowadzili mgr S. Przyboro i p. W. F. Kotteras.

b) Zawartość wilgoci kopalnianej i hygroskopijnej. Z nadesłanych surowców pobrano średnie próbki, które ręcznie sproszkowano. Z każdej sproszkowanej próbki odważono pewną ilość i wysypano cienko na duży arkusz papieru. Próbki na papierze pozostawiono na stole w laboratorium aż do czasu ustalenia się wagi, którą sprawdzano co parę dni. W pracy niniejszej stałą wagę osiągano po upływie mniej więcej tygodnia. Po zważeniu wysuszonych na powietrzu próbek obliczano normalnie zawartość wilgoci w %%. Otrzymany wynik dawał t. zw. wilgoć kopalnianą.

Wilgoć hygroskopijną oznaczano przez suszenie w suszarce używając przy tym do pomiarów węgla z poprzedniego doświadczenia t. j. wysuszonego na powietrzu. Tablica 1 podaje uzyskane przeciętne wyniki. Dla porównania przytoczono tu zawartość wilgoci w węglu konińskim na podstawie pomiarów J. Gilewicza[2]).

TABL. I.

Zawartość wilgoci kopalnianej i hygroskopijnej w próbkach węgla brunatn. z różnych kopalni.

L. p.	Pochodzenie próbki	Zawartość wilgoci w %%	
		kopaln.	hygroskop.
1	Smogóry	36,7	12,7
2	Lubań	37,5	12,9
3	Turów I	40,8	11,9
4	Turów II	39,4	9,4
5	Turów III	38,0	8,9
6	Żary	43,4	8,1
7	Morzysław	—	8,29

c) Zawartość popiołu. Zawartość popiołu oznaczono we wszystkich zbadanych węglach. Przeciętne wyniki pomiarów ujmuje tabl. II. Dla porównania przytaczamy też zawartość popiołu w węglu konińskim.

d) Kwasy huminowe. W młodszych paliwach kopalnych występują znaczne ilości t. zw. kwasów huminowych i ich soli. Kwasy te są substancjami bezpostaciowymi barwy ciemnej, nie rozpuszczają się one w zwykle używanych rozpuszczalnikach organicznych o charakterze obojętnym.

Rozpuszczają je natomiast alkalia, soda, kwas azotowy, przeprowadzając w odpowiednie związki. Kwasy huminowe wykazują wszystkie właściwości stanu koloidalnego. Przemywanie kwasów huminowych dla usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych prowadzi do ich peptyzacji. Nawiasem mówiąc, peptyzacja zachodzi i w zasadowych rozpuszczalnikach organicznych np. w pirydynie. Otrzymanie kwasów w stanie czystym przedstawia trudności. Należy przypuścić, że kwasy huminowe zdolne są sorbować ciała obce, co oczywiście prowadzi do ich zanieczyszczenia.

TABL. II.

Zawartość popiołu w próbkach węgla brunatnego z różnych kopalni.

L. p.	Pochodzenie próbki	Zawartość popiołu w %% na suchą subst	Barwa popiołu
1	Smogóry	15,8	ceglasto - czerw.
2	Lubań	7,0	ceglasto - czerw.
3	Turów I	4,8	kremowo - żółta
4	Turów II	13,9	kremowa
5	Turów III	17,1	piaskowa
6	Żary	7,1	ceglasto - pomar.
7	Morzysław	15,3	jasno - szara

Na podstawie teorii F. Fischera i H. Schradera[3]) przyjmuje się, że kwasy huminowe są ogniwem przejściowym w procesie tworzenia się ze szkieletu roślinnego substancji humusowej węgla. Zanik kwasów huminowych w węglu wskazuje do pewnego stopnia na daleko zaszłe przemiany, a więc na stosunkowo wysoki wiek węgla. Zawartość kwasów huminowych może być zatem ważną wskazówką, charakteryzującą węgiel.

W celu oznaczenia zawartości kwasów huminowych w węglu stosowaliśmy następującą metodykę. Próbkę węgla, po wyekstrahowaniu w niej bituminów rozpuszczalnikiem benzen - etanol (1 : 1)*) przemywano wielokrotnie 1% roztworem kwasu solnego, a następnie ciepłą wodą. Po przemyciu przenoszono węgiel do cylindra miarowego z doszlifowanym korkiem. W cylindrze węgiel zadawano trzykrotną objętością 2 n ługu sodowego (około 300 ml na 50 g węgla). Po zamknięciu korkiem cylinder z zawartością wstrząsano przez jedną godzinę w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu oddzielano węgiel od roztworu na lejku próżniowym. W otrzymanym przesączu wytrącano kwasem solnym wolne kwasy huminowe. Następnie odsączano je, przemywano wodą i suszono do stałej wagi w temperaturze 80° C.

*) Ekstrakcję wykonano w aparaturze, opisanej w pracy W. Kuczyński i J. Gilewicz. Przegląd Chem. 6, 7, (1948).

W trakcie prób stwierdzono, że rozcieńczenie zawartości cylindra przed sączeniem wpływa korzystnie na ilościową wydajność kwasów huminowych. W przypadku naszych badań dziesięciokrotne rozcieńczenie spowodowało dla węgla konińskiego wzrost wydajności kwasów huminowych o 47,9% (z 12,0 na 17,75%).

Odnośnie wyników, jakie otrzymaliśmy stosując powyższą metodę, należy uczynić następujące zastrzeżenie. Tak zwane kwasu huminowe, jakie otrzymujemy przez ekstrakcję alkaliczną, nie mogą być uważane za ciała chemicznie jednolite. Jest to mieszanina, która prawdopodobnie składa się głównie z kwasów humusowych oraz częściowo z kwasu hymatomelanowego i humoligninowego, a więc produktów o różnym stopniu humifikacji. Nie wykluczona też jest obecność w produkcie nierozłożonej substancji roślinnej, która może z paliwa przejść do roztworu pod wpływem alkaliów. Składnik ten, grający dużą rolę w przypadku torfów, nie ma prawdopodobnie większego znaczenia przy ekstrakcji węgla brunatnego.

W tabl. III są przedstawione wyniki ekstrakcji bituminów, przeprowadzonych przed wydobyciem kwasów huminowych z odnośnych próbek.

TABL. III.

Zawartość bituminów oznaczona przez ekstrakcję mieszaniną 50 cz. benzenu i 50 cz. etanolu.

L. p.	Pochodzenie próbki	Zawartość bituminów w % % na węg. pow. suchy	na suchą subst.
1	Smogóry	5,63	6,45
2	Lubań	6,85	7,86
3	Turów I	6,04	6,85
4	Turów II	9,00	9,93
5	Turów III	7,50	8,22
6	Żary	8,10	8,81
7	Morzysław	7,67	8,36

Tabl. IV ujmuje wydajność kwasów huminowych, otrzymanych wyżej opisaną metodą.

Próby identyfikacji, przeprowadzone dla jednej z próbek kwasów huminowych potwierdziły obecność w otrzymanym produkcie grupy karboksylowej, oraz wykazały charakterystyczne zachowanie się kwasu pod wpływem ogrzewania z siarczkiem sodu.

e) B i t u m i n y. Oznaczono też zawartość bituminów w poszczególnych węglach, stosując mieszaninę rozpuszczalników, składającą się z 70 części benzenu i 30 cz. etanolu. Poprzednie nasze badania nad węglem morzysławskim [1]) wykazały, że mieszanina powyższa jest optymalną.

Fakt optymalności tej mieszaniny rozpuszczalników potwierdził się do pewnego stopnia i w badaniach amerykańskich, przeprowadzonych przez Bureau of Mines [4]). Stosowano tam co prawda nieco inny skład rozpuszczalnika: 80% benzenu i 20% etanolu. Otrzymano z węgli lignitycznych: Arkansas, California, North Dakota, Texas, Washington

TABL. IV.

Wydajność kwasów huminowych w próbkach węgla brunatnego z różnych kopalni.

L. p.	Pochodzenie próbki	Kwasy huminowe w % % poszczeg. oznaczen.	średnia
1	Smogóry	36,00 36,48	36,24
2	Lubań	12,44 12,18	12,31
3	Turów I	9,44 10,20	9,82
4	Turów II	11,00 12,00	11,5
5	Turów III	9,16 10,14	9,65
6	Żary	15,66 14,84	15,25
7	Morzysław	17,20 17,60 18,20 18,00	17,75

TABL. V.

Zawartość bituminów, oznaczona przez ekstrakcję mieszaniną 70 cz. benzenu i 30 cz. etanolu.

L. p.	Pochodzenie próbki	% % wydajności bituminów na węgiel pow. suchy: poszczeg. próby	na węgiel pow. suchy: średnia	średnia w stos. do suchej subs.
1	Smogóry	5,82 6,72 6,14	6,24	7,09
2	Lubań	6,59 6,74 6,30	6,54	7,56
3	Turów I	6,45 6,30 5,90	6,21	6,82
4	Turów II	5,83 6,46 6,43	6,23	6,91
5	Turów III	6,78 7,13 7,04	6,98	8,00
6	Żary	4,53 4,30 3,94	4,26	4,75
7	Morzysław	8,77 8,69 8,64	8,73	9,52

również znacznie podwyższoną wydajność ekstraktu w porównaniu z ekstrakcją samym benzenem.

W tabl. V. przedstawione są wyniki przeprowadzonych ekstrakcji badanych przez nas próbek. Dla porównania przytoczono też wydajność ekstraktu i dla węgla morzysławskiego [1]).

TABL. VI.

Porównanie wydajności bituminów, otrzymanych przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem o różnym składzie.

L. p.	Pochodzenie próbki	Wydajność bituminów na suchą subst. przy ekstr. rozpuszcz.	
		benzen:alkohol 50 : 50	benzen:alkohol 70 : 30
1	Smogóry	6,45	7,09
2	Lubań	7,86	7,56
3	Turów I	6,85	6,82
4	Turów II	9,93	6,91
5	Turów III	8,22	8,00
6	Żary	8,81	4,75
7	Morzysław	8,36	9,52

Tablica VI zawiera porównanie wydajności bituminów dla dwóch serii ekstrakcji.

W powyższym zestawieniu uderzające są różnice, jakie otrzymano dla próbek „Turów II" i „Żary" — w zależności od składu użytego do ekstrakcji rozpuszczalnika. Ponieważ różnica szczególnie dla próbki „Żary" jest bardzo znaczna, trudno przypuścić aby była przypadkową, sprawa ta będzie wymagała osobnego opracowania. Nie posiadamy w tej kwestii żadnych innych danych, przeto poprzestajemy na razie na tym krótkim stwierdzeniu.

WNIOSKI.

Przeprowadzone badania pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. Nadesłane surowe węgle z poszczególnych kopalń różniły się znacznie wyglądem zewnętrznym, jak wynika z przytoczonej charakterystyki siedmiu próbek pod względem barwy, struktury i przełomu.

2. Zbadane próbki wykazały zawartość wilgoci kopalnianej w granicach od 36,7% (Smogóry) do 43,4% (Żary). Wilgoć hygroskopijna wahała się w granicach od 8,1% (Żary) do 12,9% (Lubań).

3. Zawartość popiołu w szeregu zbadanym waha się w dosyć szerokich granicach. Najmniejsza — 4,8% (Turów I), najwyższa — 17,1% (Turów II).

4. Najlepszą wydajność bituminów uzyskano z węglem „Turów", jedynie on wytrzymał porównanie z poprzednio zbadanym węglem „Morzysław".

5. Uzyskane wartości liczbowe dotyczące zawartości kwasów huminowych pozwalają wysunąć przypuszczenie, że próbka „Smogóry" reprezentuje najmłodszy ze zbadanych węgli, próbka zaś „Turów" — najstarszy. Pozostałe węgle zajmowałyby stanowisko pośrednie.

* * *

Musimy podkreślić, że wnioski powyższe, jako dotyczące wyłącznie nadesłanym nam próbek mogą być słuszne jedynie w stosunku do tych warstw węgla w odkrywkach, z których próbki te zostały pobrane. W żadnym przypadku nie wolno uogólniać tych wyników na obszar całej kopalni czy też zagłębia. Nie mniej jednak wyniki niniejszej pracy mogą, jak śmiemy przypuszczać, posłużyć jako pierwsza orientacja i wskazówka dla dalszych poszukiwań w zakresie użycia krajowego węgla brunatnego do celów przeróbki chemicznej.

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

RÉSUMÉ

Suite des études de l'auteur, dont la première partie [1]) a été consacrée à la lignite de Morzysław. Les tableaux I à V contiennent les données relatives aux quantités d'humitidé, de cendres, des bitumines ainsi que des acides humiques dans les lignites provenant des gisements de Smogóry, de Lubań, de Turów et de Żary. Le tableau VI permet de comparer les résultats de l'extraction des bitumines avec deux mélanges de benzéne et d'éthanol de composition differente.

PRZYPISY:

1) W. Kuczyński i J. Gilewicz. Przegląd Chem. 6, 7 (1948). 2) J. Gilewicz. Praca dyplomowa. Zakład Technologii Chemicznej U. P., 1947 r. 3) F. Fischer i H. Schrader. Gesammelte Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle, V, 543 i dalsze. 4) Annual Report of Research and Technologic Work on Coal. Fiscal Year 1947. Bureau of Mines. January 1948.

Inż. WOJCIECH OLPIŃSKI

Przyczynek do prac nad oznaczaniem samozapalności węgla.*)

Notes sur la détermination de l' inflammation spontanée des houilles.

Pewne gatunki węgla w zetknięciu z powietrzem atmosferycznym wywiązują tak duże ilości ciepła, że powodowany tym wzrost temperatury doprowadzić może do zapalenia się. Zjawisko to zwane samozapaleniem, stwarza wiele kłopotów przy odbudowie, składowaniu i transporcie węgla. Szczególnie eksport do krajów tropikalnych wymaga wyłączenia gatunków niebezpiecznych pod względem pożarowym. Mimo licznych bardzo prac w tym kierunku, nie opracowano dotychczas szybkiej i pewnej metody laboratoryjnej klasyfikacji węgli pod względem skłonności do samozapalenia. Z inicjatywy dyr. dr M. Chorążego zająłem się opracowaniem takiej metody, wykorzystując doświadczenia zebrane w poprzednich badaniach nad reakcyjnością paliw stałych. Niniejszy przyczynek ma za cel poinformowanie o stanie badań tego zagadnienia w Dziale IV I. N. B. P. W. — mimo że jest ono jeszcze dalekie od ostatecznego rozwiązania — gdyż osiągnięte wyniki mogą już mieć pewne praktyczne znaczenie.

Proponowane dotychczas metody opierały się na rozmaitych podstawach, zależnie od tego, co poszczególni autorzy uważali za przyczynę samozapalności. Dla przykładu przytoczę, że Dennstädt i Bünz[1]) zalecali oznaczanie liczby jodowej, Schrader[2]) adsorpcję tlenu przez węgiel w obecności alkaliów, Kreulen[3]) oznaczenie kwasów huminowych, Oreszko[4]) oznaczenie temperatury, w której węgiel wykazuje maksimum przyrostu wagi, Dennstädt (l. c.), Davil i Byrne[5]) Orning i współpr.[6]) pomiar szybkości zagrzewania się adiabatycznego w strumieniu tlenu i powietrza itd. Najczęściej jednak ocenia się samozapalność z temperatury zapłonu (Wheeler[7]), Świętosławski i Grochowski[8]), Erdmann[9]), Kreulen[10]) i inni), mimo że wysokość temperatury zapłonu nie jest związana bezpośrednio ze zjawiskami adsorpcji tlenu w niskiej temperaturze.

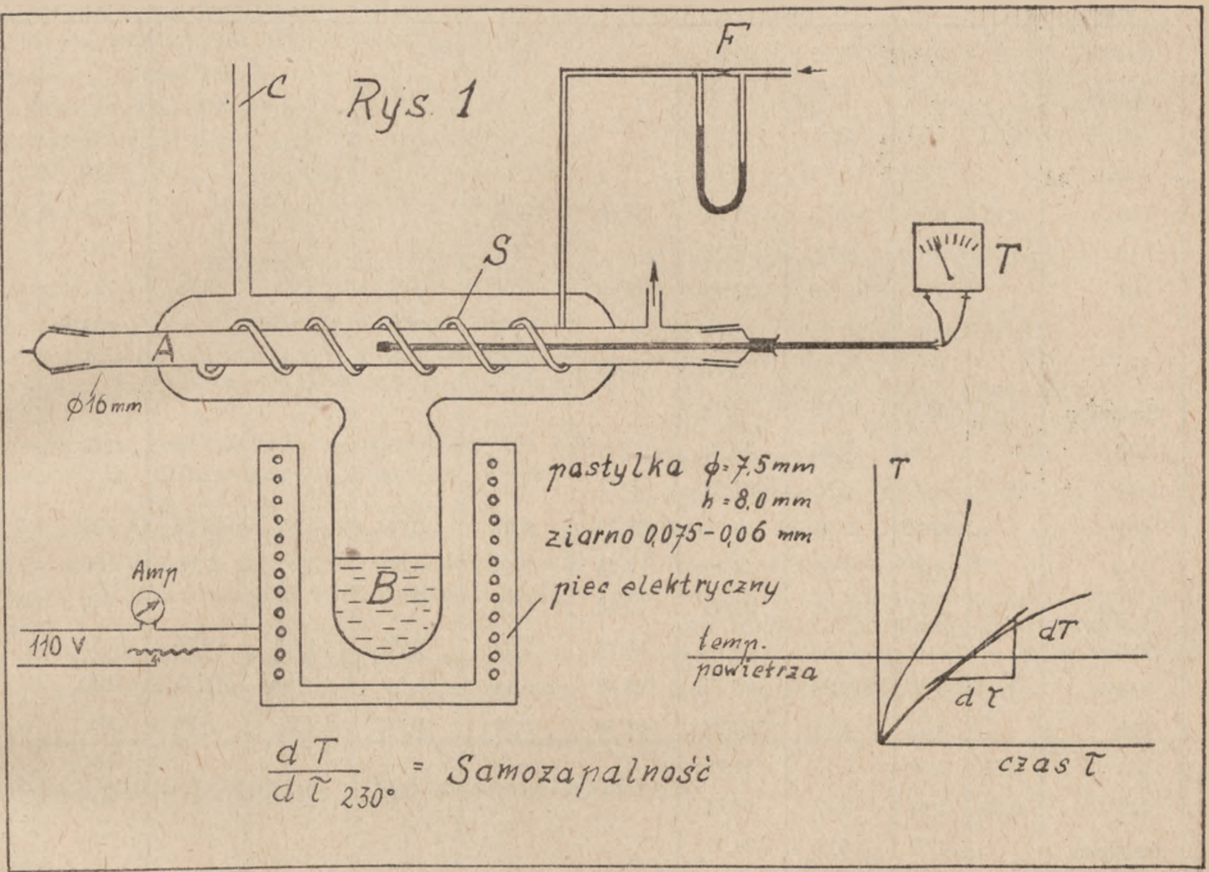
Proces samozapalenia rozpoczyna ciepło wywiązujące się przy adsorpcji tlenu przez węgiel w normalnej temperaturze. Dlatego najlepszą drogą poznania skłonności do samozapalenia, byłby pomiar różniczkowego ciepła adsorpcji tlenu przez próbki badanych węgli w niskich temperaturach. Ten kalorymetryczny sposób jako zbyt skomplikowany nie nadawałby się do stosowania w praktyce magazynowej czy kopalnianej, pozwoliłby jednak na ocenę innych szybkich metod i wyświetliłby zapewne wiele ciemnych jeszcze stron zjawiska. Niestety brak odpowiedniej aparatury nie pozwolił nam narazie na przeprowadzenie takich badań.

Opracowana w Dziale naszym metoda opiera się na obserwacji szybkości zmian temperatury pastylki przygotowanej z badanego węgla, a umieszczonej w strumieniu ogrzanego powietrza. Zasada oznaczenia pochodzi od Dennstädta, Bünza (l. c.), którzy próbkę umieszczoną w rurze miedzianej ⌀ 46 mm ogrzewali parami wrzącej nafty do stałej temperatury 135 lub 150°C, przepuszczali przez próbkę tlen z szybkością 2—3 litrów/godz. (szybkość liniowa 0,1 cm/sek) i obserwowali zmiany temperatury próbki w ciągu kilku godzin. Jeżeli temperatura próbki nie przekroczyła temperatury łaźni, węgle określali jako zupełnie bezpieczne jeżeli w ciągu 2 godzin próbka zapalała się węgiel był bardzo niebezpieczny, wykluczony od morskiego transportu. Poza tym autorzy odróżniali 2 pośrednie grupy węgli. Autorzy opisują wyniki badań sześciu próbek węgli angielskich i niemieckich, podając ich zachowanie się na zwale i stwierdzając możliwość oceny skłonności do samozapalenia na podstawie proponowanej przez nich metody. Sposób ten jednak ma tę wadę, że oznaczenie trwa zbyt długo, a zmiany temperatury są powolne i mało wyraźne, dlatego w opracowanej przez nas metodzie zastosowaliśmy wyższą temperaturę (230°) większą szybkość gazu (powietrza) — 6 cm/sek., oraz drobniejsze ziarno (0,075—0,06 mm). Sposób przygotowania i umieszczenia pastylki wzięto z pracy poprzedniej[11]). Zmiany te pozwoliły na zastosowanie sposobu podania wyników pomiaru w °C/min. według Sebastiana i Mayersa[12]) jedną cyfrą bez konieczności przytaczania całej krzywej. Aparaturę stosowaną do oznaczenia podaje rys. 1.

Aparaturę utrzymują w stałej temperaturze pary cieczy wrzącej w zbiorniku B i skraplającej się w chłodnicy zwrotnej C. Powietrze zmierzone w fluometrze F przepływa przez spiralę ogrzewającą S do rury reakcyjnej A w takiej ilości, by szybkość liniowa w rurze reakcyjnej wynosiła 6 cm/sek. Po ustaleniu się temperatur, umieszcza się badaną pastylkę na końcu termoelementu

*) Referat wygłoszony na V Zjeździe Chemików Polskich.

w rurze reakcyjnej i co 15 sekund notuje się temperaturę pastylki. Wyniki umieszczano na wykresie schematycznie przedstawionym również na rys. 1 i wyznaczano graficznie szybkość ogrzewania się w momencie wyrównania temperatur pastylki i strumienia gazu, tj. wówczas gdy cała ilość wywiązującego się ciepła zostaje zużyta na



podgrzanie pastylki. Całe oznaczenie trwa kilka minut i jedno oznaczenie można wykonać bezpośrednio po drugim.

W opisanej metodzie zastosowano ogrzewanie strumienia powietrza parami wrzącej chinoliny, czyli do temperatury około 230°. W przygotowaniu są badania mające stwierdzić, czy nie jest to temperatura zbyt wysoka ze względu na to, że reakcje inicjujące samozapalenia mają miejsce w temperaturach znacznie niższych. Dla porównania z oznaczeniem D e n n s t ä d t a i B ü n z a część oznaczeń wykonano również w temperaturze 154° w strumieniu tlenu.

Po wstępnym stwierdzeniu, że poszczególne próbki węgli wykazują w powyższych warunkach różnice zachowania się dostateczne do ich odróżnienia, pobrano w porozumieniu z Działem Górniczym I. N. B. P. W. szereg prób pokładowych, z kopalń o charakterystycznych własnościach węgli pod względem skłonności do samozapalenia. Wyniki badań tych prób, oraz ich skład chemiczny podaje tabela nr 1.

Tabelę 1 ułożono według malejącej samozapalności próbek oznaczonej opisanym wyżej sposobem a podanej w kolumnie 12. Z następujących faktów wynika, że oznaczenia te pozostają w związku z samozapalnością.

1. Według danych statystycznych Działu Górniczego I. N. B. P. W. 30% pożarów pokładowych w 6 latach, miało miejsce na kopalniach A, B i C, których próbki znalazły się na czele tabeli 1.

2. Zawartość wody hydroskopijnej maleje równolegle ze spadkiem samozapalności (z wyjątkiem niektórych próbek o dużej zawartości popiołu), co zgadza się z obserwacjami innych autorów.

3. Oznaczenia samozapalności są równoległe z oznaczeniami w tlenie w 154° (kolumna 13), co zgadza się z obserwacjami D e n n s t ä d t a i B ü n z a, którzy mieli do dyspozycji próbki z palących się zwałów i ładunków okrętowych.

Jeżeli kolejność tabeli 1 jest istotnie kolejnością samozapalności, to wynika z niej, że o samozapalności nie można wnioskować ze składu elementarnego, lub zawartości części lotnych.

Wyniki dotychczasowych badań pozwalają zaproponować następujący tymczasowy podział węgli z punktu widzenia samozapalności:

WĘGLE	Samozapalność °C/min	Woda hygroskopijna %
Bardzo łatwo palne	powyżej 120	powyżej 5
Łatwo palne	120-95	4-5
Palne	95-80	3-4
Trudno palne	niżej 80	niżej 3

Tabela Nr. 1.

Kopalnia	Pokład	H_2O % przem.	H_2O % hygr.	Pop. %	Cz. lot. %	% bez H_2O i popiołu C	H	S lot.	N	O	°C/min. samozapalność 230° powietrze	154° tlen
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A	Karolina		7,83	3,12	34,94						145	16
B	Fanny		6,36	9,24	32,10						137	18
C	504	0,85	5,83	7,95	34,10						135	
B	419 Ł		6,59	8,36	32,48						134	18
D	504	1,15	4,58	4,77	31,72	83,48	5,31				133	
C	510	1,15	5,65	6,68	35,09						130	
E	504		3,55	5,06	31,88	84,03	5,32	0,57	1,23	8,85	121	
F	17	1,15	4,90	7,88	34,88						120	
G	510		4,70	9,74	33,79	83,68	5,47	0,70	1,38	8,77	116	
A	Szczęsny		5,88	17,30	32,72						115	
H	510		4,08	7,46	33,79						113	14
F	613	0,70	4,70	6,35	32,08						111	
I	501		6,62	17,74	30,22	78,43	5,52	0,75	1,32	13,98	109	
E	510		3,33	3,03	32,30	84,14	5,54	0,58	1,47	7,97	106	
D	414/9	0,70	4,69	16,06	31,83	79,52	5,53				105	
J	506		4,04	7,65	32,23	83,12	5,32	0,93	1,37	9,26	102	
I	414/1		6,76	18,24	28,40	79,63	5,44	1,06	1,22	12,65	102	
J	510		3,53	3,05	33,68	84,38	5,52	0,49	1,35	8,26	101	12
K	501	0,85	3,54	5,73	31,96						101	
K	415/416	0,50	4,14	8,73	30,71						100	
L	Antonina		4,60	6,95	34,17						99	
M	503 ława górna		4,67	8,07	32,91						98	
K	412	0,90	4,64	11,39	31,73						96	10
M	503 ława górna		3,81	5,93	30,42						96	
H	506		3,77	13,25	31,24						92	
L	508		3,84	4,16	30,42						91	10
K	504	0,70	3,29	4,93	32,32						89	
N	507	3,00	2,87	4,48	32,57						87	
G	615		2,86	9,33	36,16	82,71	6,07	1,14	1,58	8,50	86	
O	504		3,20	3,23	29,18						83	
P	508/510		3,23	7,01	31,03	84,41	5,44	0,17	1,40	8,58	81	
N	508/510	1,75	2,25	3,46	32,95	84,41	5,53				80	
P	508/510		2,82	3,28	33,45	85,11	5,47	0,37	1,32	7,73	77	8
O	416		2,82	4,61	32,28						76	
N	508/510	1,00	2,66	20,15	25,64						68	
P	507		3,30	5,85	32,13	83,55	5,43	0,34	1,63	9,05	63	8
R	B 407		3,22	22,17	28,60	81,75	5,76	1,61	1,55	9,30	52	7

Przydatność tego podziału, względnie jego zmianę, może dać jednoczesne prowadzenie obserwacji na zwałach i w laboratorium. Badania takie są o tyle trudne, że zapalenie się węgla zależy nie tylko od jego własności chemicznych czy fizycznych, ale też od wielu czynników często przypadkowych np. stopnia rozdrobnienia, wymiarów zwału, temperatury otoczenia, ilości opadów atmosferycznych, zaśmiecenia itp., wymagają więc bardzo starannej obserwacji.

Na zakończenie chciałem zaznaczyć, że w przeprowadzeniu pracy dopomogli mi: asystent p. Gabryś Paweł oraz laboranci p. Umański Ryszard i p. Hilarowicz Józef.

RÉSUMÉ

On a élaboré une méthode rapide pour déterminer les changements de la température d'un échantillon de houille lors de son chauffage dans un flux d'air ou d'oxygène.

L'examen par cette méthode des échantillons pris des charbonnages ou l'inflammation spontanée de la houille est plus ou moins facile, a permis d'établir que:

1) La plus grande vitesse d'échauffement dans un flux d'air porté à 230° C est propre aux houilles provenant des mines ou les incendies souterrains sont les plus fréquents,

2) Le classement des houilles par cette méthode correspond à celui d'après leur teneur en eau hygroscopique.

3) Les essais exécutés dans un flux d'air à 230° C et ceux dans un flux d'oxygène à la température de 154° C donnent des résultats analogues.

Il est permi de supposer, que la méthode précitée pourrait servir à classer les houilles au point de vue de leur inclination à l'inflammation spontanée. Les essais de laboratoire accompagnés d'observations de la houille en piles, permettront d'établir le degré de son utilité ou bien d'y apporter les modifications nécessaires.

Dział Chemicznej Przeróbki Węgla
Instytutu Naukowo-Badawczego
Przemysłu Węglowego
Biskupice.

PRZYPISY.

1) Z. f. Angew. Chem. **21**, 1825 (1908).
2) Ges. Abh. **6**, 27 (1923).
3) Brennst. Chem. **8**, 340 (1927).
4) Zaw. Łab. **14**, 290 (1948).
5) Wg ref. Brennst. Chem. **6**, 312 (1925).
6) Ind. Eng. Chem. **40**, 429 (1943).
7) Fuel **3**, 366 (1924).
8) Przem. Chem. **14**, 245 (1930)
9) Brennst. Chem. **3**, 257 (1922).
10) Brennst. Chem. **11**, 261 (1930).
11) W. Olpiński: Studia nad reakcyjnością paliw stałych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Mayersa Biuletyn I. N. B. P. W. (w druku).
12) Ind. Eng. Chem. **29**, 1118 (1937).

Inż. W. KAMIENOBRODZKI i Inż. J. SCHROEDER.

Skład surówek w zależności od surowca i od aparatu odpędowego

L'influence de la matière première et du type de l'appareil de distillation sur les propiétés de l'alcool brut.

Chemiczny skład surówek był już niejednokrotnie publikowany w formie mniej lub więcej obszernych tablic, często opartych na setkach analiz. Między innymi podawali go: Chrząszcz, Kłodnicki i Suchodolski[1]), Chrząszcz i Reszetniak[2]), Krzyżanowski, oraz Osminnikow[3]). Były to jednak z reguły zestawienia analiz próbek pobieranych z wielu najrozmaitszych gorzelń i często w bardzo różnym czasie. Chcąc mieć obraz składu chemicznego surówek niezależny od wpływu jaki wywierać musi rozmaitość gorzelń, w których zostały wytworzone, trzeba odbierać próbki tylko z jednej gorzelni i to najlepiej z takiej, której przerób byłby pod stałą kontrolą personelu naukowego. Warunkom tym odpowiadała Gorzelnia Doświadczalna w Dublanach i z niej pobrano w dwu ostatnich przedwojennych kampaniach próbki różnych surówek. Gorzelnia ta posiadała dwa różne aparaty odpędowe: a) aparat jednosłupowy miedziany, o średnicy 600 mm, o 12 półkach zacierowych i 2 półkach wzmacniających; na kolumnie ustawiony był cylindryczny, przeciwprądowy deflegmator; aparat ten został zbudowany przez fabrykę Lubomirskiego we Lwowie, b) aparat dwusłupowy miedziany, którego słup zacierowy, o średnicy 700 mm miał 12 półek, a słup wzmacniający, o średnicy 620 mm, miał 20 półek wzmacniających i 10 wyczerpujących. Deflegmator współprądowy stał oddzielnie. Aparat ten był wyposażony w oddzielacz fuzli i został zbudowany przez firmę Technika Gorzelnicza w Warszawie. Do kontroli czystości wywaru służył w aparacie jednosłupowym przyrząd Sallerona, a w dwusłupowym termometr zamontowany w dole kolumny roboczej. Aparaty te pracowały ze względów demonstracyjnych i doświad-

czalnych na zmianę, w odstępach około dwutygodniowych.

W kampaniach 1937/38 i 1938/39 przerabiano w tej gorzelni poza ziemniakami także żyto, melasę i buraki cukrowe. Z tych więc czterech surowców odebrano próbki spirytusów.

Przerób gorzelni dublańskiej przedstawiał się w ogólnych zarysach następująco:

Do przycierków, jak i do zacierów stosowano słód jęczmienny, chłodno prowadzony. Przycierki ukwaszano zasadniczo czystą kulturą Bacillus Delbrücki (przycierki melasowe ukwaszano H_2SO_4). Fermentację prowadzono czystą kulturą drożdży Rasy XII. Zaciery fermentowały trzy doby.

Zaciery ziemniaczane były otrzymywane z ziemniaków dwu odmian, a to z Parnasji i Wohltmannów. Gotowano w parniku do 3,8 — 4,0 atm. Zaciery słodkie miały gęstość 18 — 20° Bal., odfermentowane około 1,0° Bal., a kwasowość około 0,8° Delb.

Zaciery żytnie przygotowywano z całego ziarna, jedynie kilka zacierów otrzymano z mąki żytniej. Gotowano pod maksymalnym ciśnieniem 4,0 atm. Zaciery słodkie miały 18 — 19° Bal., a odfermentowane średnio około 1,2° Bal. i kwasowość około 0,8° Delb.

Zaciery melasowe przygotowywano o gęstości około 28° Bal., z małym dodatkiem superfosfatu. Drożdże hodowano na dużych przycierkach melasowych, ukwaszonych kwasem siarkowym z dodatkiem słodu i małej ilości superfosfatu i siarczanu amonowego. Zaciery odfermentowane miały około 6° Bal. i około 0,8° Delb.

Zaciery buraczane przygotowywano z buraków cukrowych o średniej zawartości około 17,0% cukru, z małym dodatkiem buraków o 3,5% cukru. Gotowano pod maksymalnym ciśnieniem 3 atm. Drożdże hodowano na przycierkach buraczanych z dodatkiem słodu i małej ilości soji lub kukurydzy. Zaciery słodkie miały średnio około 13,5° Bal., a odfermentowane około 1,0° Bal. i 0,7° Delb.

Próbki spirytusowe odbierano, bądź z pojedynczego zacieru, bądź jako średnią z większej ilości odpędów.

Badanie surówek.

M o c surówek oznaczano piknometrem typu Reischauera w 15° C z dokładnością do ± 0,03° C.

Z a b a r w i e n i e oznaczano przez porównanie próbek z roztworami dwuchromianu potasowego, w ciemni Kuczerowa. Przy próbie tej wszystkie surówki badane miały zabarwienie słabsze niż roztwór porównawczy, zawierający 0,002 g dwuchromianu w litrze wody, należy je więc określić jako bezbarwne.

F u z l e oznaczano metodą K u c z e r o w a.

A l d e h y d y oznaczano dwoma sposobami: 1) kolorymetrycznie, metodą W i n d i s c h a z metafenylodwuaminą, przez zadanie badanej próbki, rozcieńczonej na 50° T, dziesięcioprocentowym świeżo sporządzonym roztworem dwufenylaminy, odbarwionym węglem aktywnym i przez porównanie powstałego zabarwienia z jednakowo i równocześnie przygotowanymi wzorcami aldehydowymi. Jako wzorce służyły alkoholowe roztwory aldehydoamoniaku, 2) jodometrycznie wedle R i p p e r a [4]) przez związanie aldehydów zmianowanym roztworem kwaśnego siarczanu potasowego i przez następne zmiareczkowanie nadmiaru użytego siarczynu n/10 roztworem jodu. Obydwoma sposobami otrzymano zgodne wyniki.

K w a s o w o ś ć oznaczano przez zmiareczkowanie surówki, wygotowanej przez $^1/_2$ godziny pod chłodnicą zwrotną, n/10 ługiem sodowym wobec fenoloftaleiny.

E s t r y oznaczano przez $^1/_2$ godzinne zmydlanie n/10 ługiem sodowym w ciepłocie wrzenia i następnie odmiareczkowanie nadmiaru ługu wobec fenoloftaleiny.

F u r f u r o l oznaczano kolorymetrycznie metodą anilinową. Do ukwaszania stosowano kwas solny.

M e t a n o l oznaczano kolorymetrycznie wedle ulepszonej metody D e n i g e s a [5]). Próbę rozcieńczoną na 10° T zadawano dla utlenienia alkoholi nadmanganianem potasowym, zakwaszonym kwasem fosforowym, następnie redukowano nadmiar $KMnO_4$ kwasem szczawiowym z zawartym kwasem siarkowym. Po dodaniu fuksyny, odbarwionej kwasem siarkawym powstawało zabarwienie, które porównywano z wzorcami metanolowymi. Z wzorcami tymi postępowano równocześnie tak samo jak z badanymi próbkami.

A m i n y. Przy oznaczaniu amin w surówkach natrafiono na trudności spowodowane tym, że najczęściej stosowana metoda D i e t r i e c h a [6]) daje z wieloma surówkami niepewne wyniki. Mianowicie, odmiareczkowując przy pomocy n/10 ługu sodowego, wobec czerwieni metylenowej, nadmiar n/10 kwasu solnego, do którego przedestylowano aminy, nie otrzymuje się ostrego przejścia z różowego do bezbarwnego, (z lekkim odcieniem żółtym), ale zmiana barwy przechodzi przez całą skalę, coraz słabszych odcieni bronzowych. Zjawisko to jest spowodowane prawdopodobnie obecnością w surówkach innych jeszcze ciał o słabszych własnościach zasadowych. Aby otrzymać pewne i jednoznaczne wyniki przystąpiono do oznaczania azotu, zawartego w lotnych ciałach o charakterze zasad, zamiast oznaczać bezpośrednio zasady.

250 ml surówki zadawano 20 ml 10% kwasu siarkowego, dodawano jeszcze 50 ml wody i oddestylowano do około 5 ml pozostałości. Pozostałość tę przenoszono do małej kolbki Kjeldahla, dodawano dwie krople 10% siarczanu miedzi i kilka drobnych ułamków kwarcowych. Po zagęszczeniu

roztworu, w którym to czasie płyn objawia silną skłonność do rzucania, gotowano dalej stężony kwas siarkowy do zupełnego odbarwienia. Po ostygnięciu przenoszono ciecz do mikro-aparatu destylacyjnego Parnasa - Wagnera[7]), dodawano 10 ml 30% NaOH zawierającego tiosiarczan sodowy, wedle recepty Neuberga[8]). Gotowanie w strumieniu pary wodnej prowadzono tak długo, aż przeszło do odbieralnika z 10 ml n/100 HCl tyle destylatu, ile wynosiła początkowo objętość cieczy w kolbce destylacyjnej, to jest około 25 ml. Przed odmiareczkowaniem nadmiaru kwasu, usuwano z roztworu bezwodnik węglowy, przez krótkie gotowanie. Elek i Sobotka[9]) stwierdzili, że dziesięciosekundowe wrzenie kwasu wystarczy zupełnie do całkowitego wypędzenia CO_2. Po ostygnięciu oznaczono nadmiar kwasu jodometrycznie, metodą Banga[10]). Do ochłodzonego pod zamknięciem roztworu, dodawano roztwór jodku potasowego i następnie roztwór jodanu potasowego i pozostawiano 5 minut w spokoju. Po przejściu reakcji do końca, odmiareczkowywano wydzielony jod n/100 tiosiarczanem sodowym wobec roztworu skrobi. Miareczkowanie takie jest szybkie i daje bardzo ostre przejście, nawet przy silnie rozcieńczonych roztworach. Choć w surówkach przeważa zdaje się trójmetylamina[11]), przeliczono na gramy metylaminy na litr bezwodnego alkoholu. Poprawkę na zawartość azotu w odczynnikach ustalono na podstawie oznaczeń kontrolnych, w których zamiast surówki stosowano destylaty uzyskane przy oznaczaniu amin, a więc zupełnie wolne od lotnych zasad. Miano tiosiarczanu nastawiano codziennie, w warunkach tych samych w jakich wykonywano oznaczenia.

Próba na czystość wedle Langa[12]). Próbę tę wykonano w stosunku do barwnego roztworu wzorcowego. Roztwór ten zawiera: 3,1 ml n/10 dwuchromianu potasowego, 1,9 g krystalicznego azotanu kobaltowego i 10 ml 2 n kwasu azotowego na 1 l wody. Czas odbarwiania podano w minutach.

Wyniki oznaczeń podano w poniższych tablicach.

1. Aparat jednosłupowy.

L.	SUROWIEC	Moc w % obj.	Próba Langa	Kwasowość jako kwas octowy	Estry jako octan etylowy	Fuzle	Aldehyd jako aldehyd etyl.	Furfurol	Aminy jako metylamina	Metanol w % obj. bezwodn. etanolu
				w g na litr bezwodnego etanolu						
1.	Ziemniaki	92.05	8'–	0,019	0,254	2,56	0,083	ślad	0,0054	0,2
2.	Ziemniaki	90,79	10'–	0,014	0,148	2,56	0,102	ślad	0,0055	0,2
3.	Żyto	91,77	19'30"	0,017	0,142	3,44	0,059	0,0014	0,0012	–
4.	Melasa	91,12	2'–	0,024	0,343	3,64	0,734	ślad	0,0098	–
5.	Buraki	89,66	5'30"	0,021	0,187	5,44	0,109	0,0017	0,0049	0,3

2. Aparat dwusłupowy.

L.	SUROWIEC	Moc w % obj.	Próba Langa	Kwasowość jako kwas octowy	Estry jako octan etylowy	Fuzle	Aldehyd jako aldehyd etyl.	Furfurol	Aminy jako metylamina	Metanol w % obj. bezwodn. etanolu
				w g na litr bezwodnego etanolu						
1.	Ziemniaki	95,59	18'15"	0,031	0,237	0,64	0,094	–	0,0007	–
2.	Ziemniaki	95,06	21'30"	0,026	0,178	0,72	0,090	ślad	0,0009	ślad
3.	Żyto (mąka)	95,47	22'—	0,012	0,191	0,64	0,050	–	0,0006	–
4.	Żyto	95,67	22'–	0,032	0,123	0,64	0,063	–	0,0007	–
5.	Melasa	94,59	4'30"	0,026	0,432	3,12	0,377	0,0010	0,0014	–

Wnioski.

Z powyższego zestawienia analiz widać jak bardzo wpływa rodzaj surowca na skład chemiczny surówek. Z drugiej strony można stwierdzić, dzięki pobieraniu prób z jednej gorzelni, że surówki otrzymane z tego samego materiału mają tylko nieznacznie różniący się skład chemiczny.

Wszystkie surówki mają względnie niską kwasowość i małą zawartość estrów. Wartości te są naogół niższe niż średnie w większości opublikowanych analiz, jedynie surówka melasowa z apa-

ratu dwusłupowego okazała trochę większą zawartość estrów. Rodzaj aparatu odpędowego, a więc i moc surówki w granicach od około 90 do 95% obj., nie ma widocznego wpływu na kwasowość i zawartość estrów.

Zawartość olei fuzlowych jest w znacznym stopniu zależną od rodzaju surowca i od mocy surówki. Przy wysokich mocach surówki ilość fuzli maleje naturalnie szybko. Najmniejszą ilość olei fuzlowych miały surówki ziemniaczane, następnie żytnie, dalej melasowe, a największą buraczane.

Ilość aldehydów w surówkach waha się w szerokich granicach. W surówkach ziemniaczanych, żytnich i buraczanych zawarta była w ilościach nieznacznie różniących się od siebie, ale naogół jest to zawartość wyższa niż średnie większości ogłoszonych analiz. Uderzającą jest wysoka zawartość aldehydów w surówkach melasowych. Podwyższenie mocy surówki z około 91% obj. na około 95% obj. nie wywiera wyraźnego wpływu na zawartość aldehydów.

Występowanie furfurolu wydaje się być dość przypadkowe. Znajdowano go w ilościach bardzo małych.

Ilość amin, a ściślej zasad łącznie z amoniakiem, w surówce jest zależna od rodzaju surowca, a także, i to w wysokim stopniu, od mocy spirytusu. Wraz ze wzrostem mocy maleje ilość amin. Najwięcej zasad zawierały surówki melasowe, bo do 10 mg metylaminy na litr bezwodnego etanolu, przy mocy surówki około 90% obj. następnie surówki ziemniaczane i buraczane w ilości około 5 mg na litr, a najmniej surówki żytnie. Wymienione na wstępie zestawienia analiz surówek nie podają zawartość zasad, natomiast König[13]) podaje wyniki oznaczeń zasad zawartych w wódkach naturalnych, o mocy średnio około 55% obj. z wahaniami od 49 do 85%. Oznaczenia te zostały także wykonane na zasadzie metody Kjeldahla, a wyniki podano w miligramach amoniaku, oraz kolidyny (zasady znalezionej przez Morina w surówce) na litr wódki. Celem łatwiejszego porównania wyników przeliczono je na metylaminę i na litr bezwodnego etanolu. Zestawienie to nie obejmuje niestety spirytusu ziemniaczanego.

SUROWIEC	Moc surówki % obj.	mg metylaminy na 1 l. etanolu	Ilość prób
Żyto	49 — 60	2,06	4
Buraki cukrowe	54 — 74	4,85	3
Melasa buraczana	71 — 85	45,10	4

Gdyby spirytusy te doprowadzono przy destylacji do mocy 91% obj., to zawartość amin uległaby pewno zmianie, mimo to wyniki nasze pokrywają się mniej więcej z powyższymi przy surówkach żytnich i buraczanych. Nasza surówka melasowa, choć zawierała najwięcej amin, miała ich jednak prawie pięć razy mniej od podanych przez Königa. Dietrich[14]) podaje, że surówki zawierające aminy, mają ich od 0,002 do 0,015 g na litr etanolu, a w wyjątkowych wypadkach do 0,2 g/l.

Choć znajomość zawartości metanolu w surówkach jest dziś tak ważna, a to ze względu na azeotropowe otrzymywanie bezwodnego spirytusu, z wyżej wymienionych tablic jedynie zestawienie Chrząszcza i Reszetniaka zawiera oznaczenia metanolu w surówkach. Oznaczenia te wykonane zostały metodą morfinową i wyniki podano tylko w formie względnej. Dietrich[15]) podaje, że surówka ziemniaczana zawiera 0,1 do 0,2% metanolu. Myśmy znaleźli metanol w surówkach ziemniaczanych i buraczanych. Dziwnym się wydaje, że surówki ziemniaczane o mocach trochę ponad 95% obj., nie okazały prawie wcale zawartości metanolu .

Na szybkość odbarwiania nadmanganianu w próbie Langa wpływają oczywiście najsilniej aldehydy.

RÉSUMÉ

Les auteurs ant étudié des échantillons des esprits de vin obtenus de pommes de terre, de seigle, de betteraves et de mélasse. Grace à ce que la distillerie possédait deux appareils de distillation, les échantillons examinés avaient plus ou moins la force de 91 et 95% (volume) Dans ces échantillons on a evalué le contenu des acides, des esters, de l'huile de fusole, des aldéhyds, de furfurol, des amines, de méthanol, le coloriage et aussi la pureté suivant la méthode de Lange.

PRZYPISY.

1) Przem. Chem. **13**, 257 (1929).
2) Przem. Chem. **14**, 415, 437 (1030).
3) Cytowane przez Fertmanna: Chimija spirtowego proizwodstwa, Moskwa 1936.
4) Dehnike, Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie, 1928, str. 173.
5) Zbiór instrukcji analitycznych D. P. M. S. — Warszawa 1935.
6) Zeitschr. f. Spiritusind. **56**, 220 (1933).
7) Z. f. Chem. **114**, 7 i 8 (1938), oraz Baranowski: Najważniejsze metody analizy krwi i moczu (Parnas: Chemia Fizjologiczna II T. Warszawa 1937).
8) l. c.
9) Z. f. physiolog. Chem. **68**, 216 (1936).
10) Iwar Bang, Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile 1916.
11) Stastny: Acidimetrie v kvasnem promyslu, Praga 1931, cytuje Chrząszcz — Przemysł Chemiczny **18**, 364 (1934). Także Handb. d. Lebensmittelchemie T. 7. Büttner str. 586, Berlin 1938.
12) Zbiór instrukcji analitycznych D. P. M. S. Warszawa 1935.
13) Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs — und Genussmittel, Berlin 1903, str. 1439.
14) l. c.
15) Brennerei Ztg. 49, 58, (1932).

L. NOWAK

Zjawisko polimeryzacji w świetle elektronowej teorii wiązań

L'interprétation électronique du phénomène de la polymérisation.

Polimeryzacją nazywamy zjawisko łączenia się większej ilości pojedynczych cząsteczek (monomerów) pewnych indywiduów chemicznych na układy, w których procentowy skład poszczególnych pierwiastków jest ten sam, co i w monomerze, lecz wielkość cząsteczki polimeru jest wielokrotnością pierwotnej cząsteczki. Skłonność do polimeryzacji wykazują związki, zawierające grupy o wielokrotnym wiązaniu, jak np. ugrupowania: C≡C, C=C, C=O, C=S, C≡N oraz takie związki, jak tlenek etylenu, nadtlenki organiczne, ozonki, laktony itp. Charakterystycznym rysem polimeryzacji jest brak jakichkolwiek postronnych produktów reakcji, np. w postaci wody, amoniaku, siarkowodoru, chlorowodoru itp.

Wielkość cząsteczki polimeru waha się w dość szerokich granicach. Obok produktów, składających się z dwu cząsteczek monomeru (dimery), mogą występować trimery, tetramery itd., lecz nie są to jeszcze produkty całkowitej polimeryzacji. Ciężar cząsteczkowy produktów całkowitej polimeryzacji może wynosić np. 4—10 tys. jednostek, a wtedy mamy do czynienia z produktami o niskim stopniu spolimeryzowania, — 10—70 tys. jednostek, przy produktach o średnim stopniu spolimeryzowania, a nawet 70—100 tys. jednostek, dla produktów o wysokim stopniu spolimeryzowania. Tylko w rzadkich przypadkach polimeryzacja prowadzi do otrzymania produktów o jednakowym ciężarze cząsteczkowym polimeru, i przeważnie mamy do czynienia z mieszaniną układów o rozmaitym ciężarze cząsteczkowym.

Przejście od monomeru do polimeru jest zależne od wielu czynników, z których najważniejszym jest chemiczny charakter związku wyjściowego oraz warunki zewnętrzne samego procesu polimeryzacji. Jak już wyżej zaznaczono, skłonność do polimeryzacji wykazują związki, zawierające ugrupowania o wielokrotnym wiązaniu, a więc mogą to być węglowodory nienasycone, laktony, nitryle, izonitryle itp. Związki te pod wpływem zewnętrznych czynników, jak np. wyższa temperatura, światło, rozpuszczalniki oraz katalizatory o rozmaitym charakterze — mogą ulegać polimeryzacji z większą lub mniejszą szybkością, dając produkty o mniejszej lub większej wielkości cząsteczki. Jako katalizatory znajdują zastosowanie: nadtlenki, chlorki metali i metaloidów, kwasy, zasady, metale, ziemie aktywne, związki alkilo-metalowe, wolne rodniki itp.

Zorientowanie się w zjawiskach polimeryzacji przy tak różnorodnych produktach wyjściowych oraz przy zastosowaniu tak różnych czynników zewnętrznych — jest wielce utrudnione przede wszystkim ze względu na dotychczasowy brak dobrej hipotezy roboczej. Pojęcia, jakimi posługuje się dotychczas chemia klasyczna co do ujmowania charakteru wiązań wielokrotnych, nie są dostateczne. Pewien ład możemy wprowadzić tylko wtedy, gdy oprzemy się na elektronowej teorii budowy związków organicznych.

Rozwój pojęć o budowie atomów i cząsteczek w ostatecznym rezultacie doprowadził nas do wyobrażania sobie mechanizmów reakcyj chemicznych jako zjawisk, opartych na siłach elektrycznych, występujących między dodatnio naładowanymi jądrami atomów i elektronami. Tak np. elektronowy model cząsteczki chloru wyobrażamy sobie w ten sposób, że obydwa atomy chloru wzajemnie uzupełniają sobie swoje zewnętrzne powłoki elektronowe do oktetów.

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

W modelu tym obydwa atomy chlorku są związane jedną parą elektronów, posiadających kręty przeciwne i tę parę elektronów nazywamy elektronami wiążącymi. Para elektronów wiążących należy jednocześnie do oktetu elektronowego jednego atomu chloru i do oktetu elektronowego drugiego atomu chloru. Tego rodzaju wiązanie dwu atomów jednego i tego samego pierwiastka nazywamy wiązaniem atomowym [1]), albo homopolarnym (homöopolar, covalent [2]). Pod względem znakowania para elektronów wiążących odpowiada jednej kresce, symbolizującej w chemii klasycznej wiązanie pojedyncze między atomami Cl—Cl.

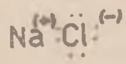
Elektronowy model cząsteczki NaCl (w stanie gazowym) możemy przedstawić w ten sposób, że jeden zewnętrzny elektron Na uzupełnia zewnętrzną powłokę elektronową chloru do oktetu:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow Na:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

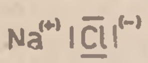
Atom sodu i atom chloru również są połączone jedną parą elektronów wiążących, odpowiadających pojedynczemu wiązaniu Na—Cl.

Między elektronowymi modelami Cl_2 i NaCl istnieje jednak zasadnicza różnica, gdyż w modelu NaCl zewnętrzny elektron sodu w sposób zde-

cydowany został wciągnięty do oktetu elektronowego chloru, gdyż chlor, należąc do grupy pierwiastków elektroujemnych, posiada znaczne „powinowactwo elektronowe", to znaczy — posiada zdolność odciągania zewnętrznego elektronu innego pierwiastka (zwłaszcza pierwiastków elektrododatnich) i uzupełniania nim swojego oktetu elektronowego. Wiemy, że tego rodzaju związki, jak NaCl, posiadają zdolność dysocjowania w wodnych roztworach i występowania w postaci jonów dodatnich i ujemnych. Zjawisko to możemy sobie tłumaczyć w ten sposób, że atom Na został pozbawiony jednego elektronu zewnętrznego i obecnie posiada przewagę dodatnich ładunków jądra, atom zaś chloru zyskał jeden elektron i obecnie posiada przewagę ładunków ujemnych. Stan ten możemy wyrazić schematycznie:



a więc atom sodu stał się kationem Na^+, zaś atom chloru — anionem Cl^-. Wiązanie między Na i Cl nazywamy wiązaniem jonowym, albo wiązaniem heteropolarnym [3]). Para elektronów wiążących wprawdzie wiąże obydwa atomy Na i Cl, lecz już nie należy całkowicie do obydwu atomów, a raczej tylko do atomu chloru. Zastępując każdą parę elektronów kreską, możemy napisać schemat:



Ten sposób pisania jest o wiele wygodniejszy w użyciu i oznacza, że oktet elektronowy należy tylko do atomu chloru, przy czym kreska między Na i Cl oznacza parę elektronów wiążących, zaś pozostałe kreski — pary t. zw. „swobodnych elektronów" (lone, unshared).

Ujęcie budowy cząsteczki Cl_2 lub NaCl jako pewnego systemu rozmieszczenia elektronów w cząsteczce, wymaga omówienia zjawiska, jakie temu systemowi może towarzyszyć. Mianowicie, jeżeli atom rozpatrujemy jako system dodatnich ładunków jądra i ujemnych ładunków (elektronów), przebywających nazewnątrz tego jądra, to między całkowitym dodatnim ładunkiem jądra i całkowitym ujemnym ładunkiem elektronów musi istnieć pewna równowaga. Możemy sobie wyobrazić, że w atomie istnieje pewien punkt, w którym wpływ dodatnich i ujemnych ładunków uległ zrównoważeniu. Gdy te wyobrażenia przeniesiemy na cząsteczki, składające się z dwu lub więcej atomów, to mogą zajść dwa przypadki: 1) albo w cząsteczce istnieje jeden punkt, w którym zarówno dodatnie, jak i ujemne ładunki uległy zrównoważeniu, albo 2) takiego punktu nie ma, a właściwie istnieje jeden punkt, do którego możemy odnieść całkowity ładunek dodatni i drugi punkt, do którego możemy odnieść całkowity ujemny ładunek cząsteczki. Występowanie takich dwu punktów w cząsteczce przyczynia się do pojawienia jakby dwu „biegunów" elektrycznych, obdarzonych ładunkiem +e oraz —e i oddalonych od siebie o pewną odległość a:

a
. — — — — — — — — — — .
— e +e

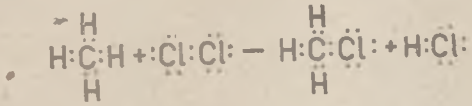
Iloczyn $\mu = e \cdot a$ nosi nazwę momentu dipolowego (Dipolmoment) i wyraża się w jednostkach $\mu = 1 \cdot 10^{-18} = 1$ D (Debye), posiadających wymiar $g^{1/2}\,cm^{1/2}$ sek.

Powracając do omawianych wyżej związków homopolarnych i heteropolarnych, należy stwierdzić, że związki homopolarne (typu Cl_2) posiadają moment dipolowy równy zeru, albo prawie równy zeru, zaś związki heteropolarne (typu NaCl) posiadają moment dipolowy, którego wartość sięga kilku jednostek, w zależności od charakteru związku. Różnica w momentach dipolowych związków homopolarnych i heteropolarnych jest potwierdzeniem ich różnic w budowie elektronowej. Tak np. moment dipolowy KCl wynosi 8 D, KBr = 9,07 D, KJ = 9,24 D; RbBr = 10 D; CsCl = 10 D itp. Z wielkości momentów dipolowych związków heteropolarnych możemy obliczyć odległości, jakie istnieją między składowymi jonami, gdyż przy wielkości ładunku elektronu $= 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ j. e. st. odległość np. K od J wynosi ok. 2 angströmów.

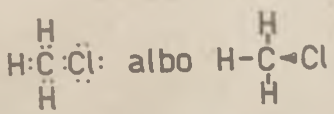
Drugą istotną różnicą pomiędzy związkami homopolarnymi i heteropolarnymi jest ilość energii, jaka przypada na jedno wiązanie w obydwu typach związków. W takich związkach homopolarnych, jak np. Cl_2, Br_2, J_2, Na_2 i K_2 energia jednego wiązania atomowego posiada wartość odpowiednio: 57, 45, 35, 17 i 12 kcal. W związkach heteropolarnych energia jednego wiązania jonowego wynosi znacznie więcej, mianowicie dla: NaCl = 98 kcal, NaBr = 88 kcal, KCl = 104 kcal, KBr = 91 kcal itd.

W dziedzinie związków organicznych napotykamy obydwa wspomniane typy wiązań oraz cały szereg typów pośrednich, to znaczy typów, które mogą nie być ani związkami prawdziwie homopolarnymi, ani związkami prawdziwie heteropolarnymi. Zdolność atomów węgla rozciąga się nie tylko do tworzenia wiązań homopolarnych między sąsiednimi atomami węgla, ale i do tworzenia wiązań z innymi pierwiastkami, które mniej lub więcej odbiegają od typu wiązań homopolarnych, zbliżając się do typu wiązań heteropolarnych. Tak np. najprostszy węglowodór alifatyczny CH_4 należy do związków homopolarnych, gdyż nie posiada momentu dipolowego jako całość — mimo, że poszczególne wiązanie C—H nie jest wiązaniem homopolarnym i wykazuje niewielki moment $\mu =$ ok. 0,4 D. Tłumaczymy sobie to zjawisko tym,

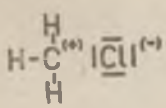
że momenty dipolowe poszczególnych wiązań C—H ulegają wzajemnej kompensacji i cząsteczka CH_4, jako całość wykazuje $\mu = O$. Jeżeli jednak w cząsteczce CH_4 jeden atom H podstawimy chlorem, co możemy przedstawić schematem:



to otrzymany CH_3Cl będzie posiadać inny charakter. Jak już wspomniano, chlor (podobnie i inne chlorowce) posiada znaczne powinowactwo elektronowe, czyli posiada zdolność odciągania elektronów od atomów innych pierwiastków, co spowoduje, że w cząsteczce CH_3Cl para elektronów wiążących atomy C i Cl będzie znajdować się raczej bliżej atomu Cl, niż atomu C. Chcąc zaznaczyć ten fakt na schemacie, napiszemy:



gdzie znak ► swoim grubszym końcem jest zwrócony w stronę atomu Cl, odciągającego elektrony wiążące. Dla jeszcze większej wygody w pisaniu schematów znak ►, możemy zastąpić strzałką, zwróconą w stronę atomu Cl, czyli $H_3C \rightarrow Cl$. Obecność atomu Cl w cząsteczce CH_3Cl spowodowała niesymetryczny rozkład elektronów, co przyczyniło się do powstania momentu dipolowego $\mu = 1{,}92$ D i przesunięcia atomu Cl na odległość 1,77 angströma od atomu C. Innymi słowy — cząsteczka CH_3Cl uległa spolaryzowaniu, co schematycznie możemy przedstawić w następujący sposób:

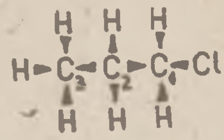


Jeżeli w pobliżu tak spolaryzowanej cząsteczki CH_3Cl znajdzie się obca cząsteczka, również spolaryzowana (np. heteropolarny NaOH), to przez indukcję stopień spolaryzowania CH_3Cl ulegnie zwiększeniu, włącznie do przejścia atomu Cl w stan jonowy, np. podczas reakcji:

$$CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$$

Tego rodzaju związki, jak CH_3Cl, gdzie atom Cl posiada skłonność do przejścia w stan jonowy, nazywamy czasami związkami kryptojonowymi.[4])

Jeżeli atom Cl znajduje się w cząsteczce o dłuższym łańcuchu, np. $CH_3CH_2CH_2Cl$, to model elektronowy takiego związku jeszcze bardziej komplikuje się, gdyż obecność atomu chloru wywiera swój wpływ na całą cząsteczkę związku, to znaczy cała cząsteczka uległa spolaryzowaniu, co schematycznie możemy przedstawić:



Z modeli tych wynika, że odciągnięcie pary elektronów wiążących między atomami C i Cl w kierunku Cl, spowodowało, że pozostałe elektrony atomu C_1 i C_3 uległy rozluźnieniu, odwrotnie — elektrony C_2 silniejszemu związaniu. Tego rodzaju wpływ obecności atomu Cl w cząsteczce węglowodoru nazywamy „efektem A" (alternating effect)[5]). Wskutek silniejszego związania elektronów atomu C_2 — wodory, związane z tym węglem, posiadają skłonność do przejścia w stan protonu, czym tłumaczymy sobie powstawanie (w odpowiednich warunkach) propylenu:

$$CH_3CH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + HCl$$

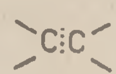
W nienasyconych związkach organicznych spotykamy jeszcze jedno ciekawe zjawisko (posiadające zasadnicze znaczenie dla wytłumaczenia zjawiska polimeryzacji), wywołane przez obecność wiązań wielokrotnych. Tak np. w etylenie mamy podwójne wiązanie, które chemia klasyczna przy swoim sposobie znakowania ujmuje w następujący sposób schematyczny:

$$H_2C = CH_2$$

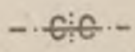
Przy takim sposobie znakowania wydawałoby się, że obydwa wiązania są równoznaczne i wiązanie podwójne winno być dwukrotnie silniejsze, niż wiązanie pojedyncze. Tak jednak nie jest, z czego zawsze zdawano sobie sprawę. Thiele[6]) — dla podkreślenia, że w wiązaniu podwójnym mamy jedno wiązanie normalne i drugie wiązanie o specyficznym charakterze — użył w swoim czasie terminu „wiązań cząstkowych" (Partialvalenzen).

Obecna teoria elektronowa sprawę podwójnego wiązania ujmuje w ten sposób, że:

1) Wiązanie podwójne, łączące dwa atomy C, jest wywołane przez 4 elektrony:



2) 4 elektrony są rozmieszczone parami wokół osi, przechodzącej przez środki obydwu atomów C:



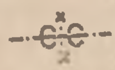
3) 4 elektrony nie są sobie równoważne, wobec czego podzielono je na parę t. zw. „δ elektronów" i parę t. zw. „π elektronów".

4) Para elektronów δ jest rozmieszczona symetrycznie po obu stronach osi, przechodzącej przez środki atomów C; elektrony δ posiadają kręt

przeciwny (antiparallel) i tworzą normalne wiązania pojedyncze;

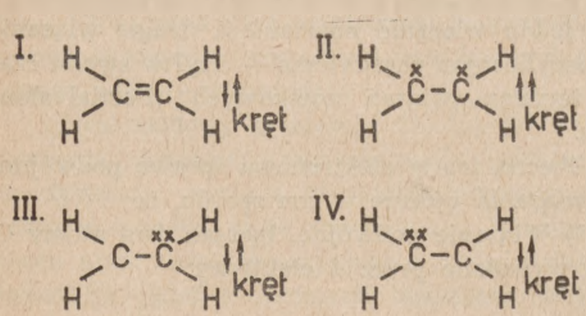
5) Para elektronów π również składa się z elektronów, znajdujących się po obu stronach osi, przechodzącej przez środki atomów C, lecz nie muszą być one rozmieszczone symetrycznie do tej osi; prócz tego, elektrony π mogą posiadać kręty przeciwne lub też zgodne (parallel).

Przy podobnym ujęciu możemy wiązanie podwójne przedstawić w następujący sposób:



gdzie kropkami oznaczamy elektrony δ, zaś krzyżykami — elektrony π.

Z powyższych założeń wynikają dalsze konsekwencje. W przypadku, gdy π elektrony posiadają kręt zgodny (co wyobrażamy przy pomocy strzałek, skierowanych w jednym kierunku np. ↑ ↑ lub ← ←), to takie elektrony wzajemnie będą się odpychać i wiązanie podwójne nie istnieje (II). W przypadku, gdy elektrony π posiadają kręt przeciwny (co wyobrażamy przy pomocy strzałek, skierowanych w przeciwnych kierunkach, np. ↑↓ lub → ←) — mogą powstać 3 sytuacje: 1) elektrony π są rozmieszczone symetrycznie w stosunku do obydwu atomów C i wtedy posiadamy dwa normalne wiązania między dwoma atomami C (I); 2) elektrony π są rozmieszczone niesymetrycznie w stosunku do obydwu atomów C lub też znajdują się bliżej jednego atomu C (III), 3) — bliżej drugiego atomu C (IV). Te cztery stany możemy przedstawić w następujący sposób:



Stan cząsteczki etylenu, wyrażony schematem I. jest normalnym stanem nieczynnym (nie przyłącza wodoru, ani chlorowców). Stany cząsteczki etylenu, wyrażone schematami II, III i IV, nazywamy stanami „podniecenia" [7]), przy czym w stanie II, gdzie kręty elektronów π są zgodne i elektrony te wzajemnie odpychają się, obydwa atomy C zachowują się tak, jak gdyby posiadały charakter pierwiastka trójwartościowego, zaś cząsteczka etylenu posiada charakter dwurodnika; cząsteczka etylenu w stanie II nie jest spolaryzowana. Cząsteczki etylenu w stanie III i IV. są cząsteczkami spolaryzowanymi, co możemy przedstawić schematycznie:

$$\overset{(+)}{H_2C}-\overset{(-)}{CH_2} \longleftrightarrow H_2C{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{(-)}{H_2C}-\overset{(+)}{CH_2}$$

Występowanie etylenu w stanie spolaryzowanym nazywamy „mezomerią" (mesomeric state = between the parts) [8]) etylenu.

Zjawiska, opisane na przykładzie etylenu, mają miejsce w każdym związku organicznym, gdzie występuje podwójne wiązanie między dwoma sąsiednimi atomami dowolnych pierwiastków, a więc w ugrupowaniach C=C, C=O, C=S itp., przy czym jedno z tych wiązań jest wiązaniem normalnym, wywołanym przez parę elektronów δ, drugie zaś — jest wiązaniem pary elektronów π, i cząsteczka taka może podlegać zjawisku mezomerii. W związkach, posiadających potrójne wiązanie, np. acetylenie, występuje jedna para elektronów δ i dwie pary elektronów π, co prowadzi do mezomerii bardziej skomplikowanej, dziedziny — jak dotychczas — mniej zbadanej.

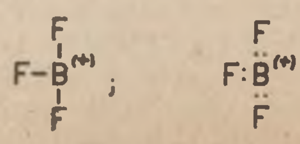
Na pytanie, co wpływa na taki lub inny stan mezomeryczny związku organicznego trudno obecnie coś pewnego powiedzieć, w każdym razie takie czynniki, jak temperatura, światło, stan elektryczny środowiska, obecność związków obcych itp. — mogą wywierać swój wpływ w jednym lub w drugim kierunku.

Istnienie zjawiska mezomerii wielokrotnych wiązań w związkach organicznych pozwala na wyciągnięcie pewnych wniosków, tyczących mechanizmu zjawiska polimeryzacji tych związków.

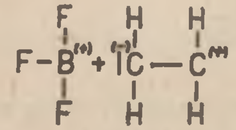
Polimeryzacja etylenu bez katalizatorów zachodzi bardzo trudno. Zjawisko to tłumaczymy sobie tym, że stężenie spolaryzowanych cząsteczek etylenu (w pewnej masie etylenu) jest nieznaczne. Poza tym, układ w przestrzeni cząsteczek spolaryzowanych może być tego rodzaju, że obok siebie znajdują się krańcowe atomy C, obdarzone tym samym ładunkiem, np.:

$$\overset{(+)}{H_2C}-\overset{(-)}{CH_2} \qquad \overset{(-)}{H_2C}-\overset{(+)}{CH_2} \qquad \overset{(+)}{H_2C}-\overset{(-)}{CH_2} \text{ itd.}$$

Jasne, że krańcowe węgle, najbliżej sąsiadujące ze sobą, będą się odpychać wzajemnie. Dodatek katalizatora, np. w postaci BF_3, $AlCl_3$, kwasów itp. zmienia postać rzeczy. Przede wszystkim musimy wziąć pod uwagę, że np. w BF_3 trzy zewnętrzne elektrony atomu boru zostały zużyte na uzupełnienie oktetów elektronowych 3-ch atomów fluoru; wskutek takiego stanu, atom boru posiada przewagę dodatnich ładunków jądra i cząsteczkę BF_3 możemy przedstawić w następujących postaciach:



Z powyższego schematu widzimy, że w cząsteczce BF_3 atom boru posiada sekstet elektronowy i będzie dążył do stworzenia wokół siebie oktetu elektronowego. Cząsteczka BF_3, znalazłszy się obok spolaryzowanej cząsteczki etylenu, w której atom węgla, posiadający wolną parę elektronową, jest zwrócony w stronę cząsteczki BF_3, będzie jakby przyciągany przez atom boru:



i będzie się tworzyć addukt, w którym atom boru posiada pełny oktet elektronowy, a więc posiada charakter atomu o ładunku ujemnym, zaś cały addukt jest spolaryzowany w sposób trwały i jednokierunkowy:

$$\overset{(-)}{F_3B} \leftarrow CH_2—\overset{(+)}{CH_2}$$

W schemacie tym strzałka nie oznacza, że między cząsteczką BF_3 i cząsteczką etylenu powstało jakiekolwiek trwalsze połączenie chemiczne, lecz tyle tylko, iż sekstet elektronowy atomu boru został uzupełniony parą wolnych elektronów lewego atomu C. W addukcie indukcyjny wpływ cząsteczki BF_3 rozciąga się na skrajny prawy atom C, który znów z kolei posiada tylko sekstet elektronowy i będzie posiadał skłonność do wytworzenia oktetu elektronowego przez przyłączenie najbliższej, spolaryzowanej cząsteczki etylenu:

$$\overset{(-)}{F_3B} \leftarrow CH_2—CH_2—CH_2—\overset{(+)}{CH_2} \ldots\ldots$$

W ten sposób addukt pierwotny będzie narastać o nowe cząsteczki etylenu, przy czym prawdopodobnie narastanie to będzie się odbywać w kierunku z lewa na prawo. Po każdym przyłączeniu nowej cząsteczki etylenu, świeżo powstały addukt będzie również spolaryzowany w sposób jednokierunkowy, co pozwala na przyłączanie nowych cząsteczek etylenu. Wzrost cząsteczki adduktu będzie trwać dotąd, aż powstanie cząsteczka o takiej długości łańcucha, że indukcyjny wpływ BF_3 ustanie lub czynniki zewnętrzne spowodują przeskok protonu, który prawdopodobnie ulokuje się między cząsteczką BF_3 i cząsteczką powstałego polimeru, np.:

$$BF_3 + \overset{(+)}{H_2} \cdot CH_2—CH_2—(—CH_2—CH_2)_n—\overset{(-)}{CH}—CH_2$$

Od przyczyn, które spowodowały przerwanie procesu narastania polimeru, zależy charakter otrzymanego polimeru, gdyż w przypadku utraty indukcyjnego wpływu cząsteczki BF_3, cząsteczka polimeru będzie posiadała budowę pierścieniową, wywołaną przyłączeniem się krańcowych atomów C, w przypadku zaś przeskoku protonu — otrzymamy polimer o budowie łańcuchowej, gdzie podwójne wiązanie, na skutek rezonansu wewnętrznego i przeskoku drugiego protonu, może lokować się bliżej lub dalej od prawego końca polimeru. Obecność podwójnego wiązania w polimerze możemy rozpoznać przez bromowanie otrzymanego polimeru. Spolimeryzowany etylen posiada budowę pierścieniową.

Etylen można spolimeryzować nie tylko przy pomocy heteropolarnych katalizatorów, jak np. BF_3, $AlCl_3$, H_2SO_4 itp., lecz i przy pomocy homopolarnych związków, które w pewnych warunkach występują w postaci związków spolaryzowanych. Tak np. ogrzewając etylen do 300° w obecności azometanu, możemy spowodować polimeryzację etylenu [9]). Azometan występuje w mezomerycznych stanach:

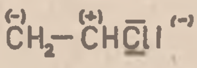
$$CH_3 \cdot \overset{(+)}{N} = \overset{(-)}{N} \cdot CH_3 \longleftrightarrow CH_3 \cdot N{=}N \cdot CH_3 \longleftrightarrow CH_3 \cdot \overset{(-)}{N}—\overset{(+)}{N} \cdot CH_3$$

zaś w wyższej temperaturze ulega rozkładowi z wydzieleniem wolnych rodników $CH_3\cdot$, które prawdopodobnie wywołują polimeryzację etylenu.

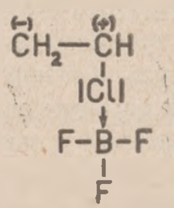
Polimeryzacja etylenu, nawet w obecności katalizatorów, przebiega bardzo opornie. Prócz stosowania katalizatorów, polimeryzację etylenu prowadzimy przeważnie w podwyższonej temperaturze, co jednak wcale nie oznacza, że proces polimeryzacji etylenu jest procesem endotermicznym. Wprost odwrotnie. Podobnie jak wszystkie procesy polimeryzacji, również i polimeryzacja etylenu jest procesem egzotermicznym. Jest to zupełnie naturalne, gdyż polimeryzacji mogą ulegać tylko związki, zawierające w sobie grupy o wiązaniu wielokrotnym, a wiemy, że takie związki stoją na wyższym poziomie energetycznym, w porównaniu ze związkami o takim samym składzie ogólnym, lecz nie zawierającym wiązań wielokrotnych. Tak np. aldehyd octowy, CH_3CHO, czy też alkohol winylowy, $CH_2{=}CHOH$, stoją na wyższym poziomie energetycznym, niż izomeryczny tlenek etylenu, $\underset{\diagdown\, O \,\diagup}{CH_2—CH_2}$. Podczas polimeryzacji monomer zatraca swe wiązania wielokrotne, gdyż w polimerze występują albo tylko wiązania pojedyncze, albo też niewielka ilość wiązań wielokrotnych. Znikanie wiązań wielokrotnych jest związane z wydzielaniem się energii, a więc z przejściem na niższy poziom energetyczny. Jeżeli polimeryzacje prowadzimy nieraz w podwyższonej temperaturze, to jedynie dlatego, aby wyprowadzić monomer z jego stanu normalnego i doprowadzić go do stanu podniecenia, co znów jest związane z wystąpieniem polaryzacji monomeru; utrata energii na spolaryzowanie monomeru ujawnia się w wystąpieniu momentu dipolowego w spolaryzowanym monomerze. Prowadzenie polimeryzacji w wyższej temperaturze przyspiesza sam proces polimeryzacji, gdyż wzrost temperatury z jednej strony przyczy-

nia się do wzrostu stężenia cząstek spolaryzowanego monomeru, z drugiej zaś strony, jak wiemy, towarzyszy mu zwiększanie się szybkości reakcji. A więc procesy polimeryzacji są procesami egzotermicznymi, związanymi nieraz z wydzieleniem znacznych ilości ciepła. Prowadzenie polimeryzacji w niższej temperaturze prowadzi do otrzymywania polimeru o wyższym stopniu polimeryzacji i na odwrót — prowadzenie polimeryzacji w wyższej temperaturze daje polimery o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.

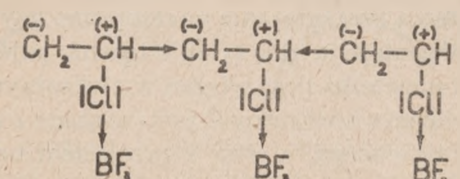
Polimeryzacja chlorku winylu odbywa się o wiele łatwiej, niż polimeryzacja etylenu. Chlorek winylu jest spolaryzowany w sposób jednoznaczny, mianowicie:



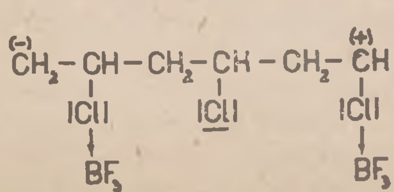
Prócz mezomerii podwójnego wiązania, o wiele większe znaczenie posiada tu obecność atomu Cl w cząsteczce chlorku winylu, czyli wystąpienie „efektu A“. Ponieważ na obydwu końcach cząsteczki chlorku winylu występują atomy o ładunku ujemnym, bez wprowadzenia katalizatora chlorek winylu nie może spolimeryzować się, gdyż poszczególne cząsteczki będą się wzajemnie od pychać. Wprowadzenie katalizatora w postaci heteropolarnego BF_3 powoduje zablokowanie wpływu ujemnego ładunku chloru:



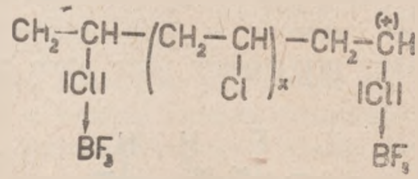
Nadaje to rodnikowi winylowemu zdolność łączenia się z innymi, podobnie zablokowanymi cząsteczkami, np.:



przy czym powstaje addukt trimeru, w którym albo wszystkie atomy Cl są zablokowane przez BF_3, albo też tylko krańcowe, np.:

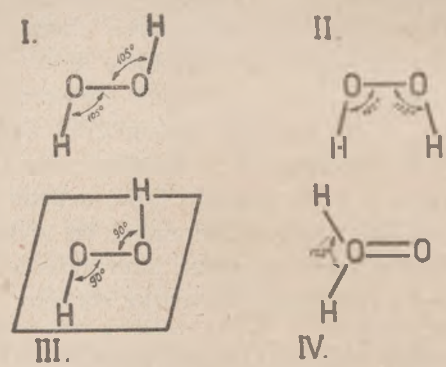


Ponieważ w addukcie tym krańcowe atomy C posiadają charakter ujemnie lub dodatnio naładowanych, można przyjąć, że według powyższego schematu addukt ten będzie rozrastać się w obydwu kierunkach, tworząc polimer:

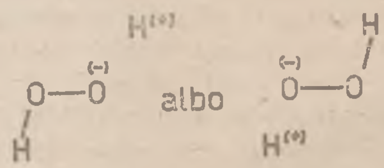


Jeżeli polimeryzację chlorku winylu prowadzimy w obecności tlenku etylenu pod katalitycznym wpływem nadtlenku wodoru, to proces ten możemy rozpatrywać pod dwoma kątami widzenia:

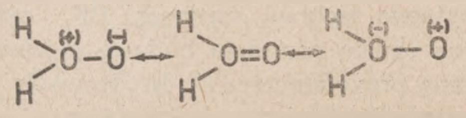
1) Przyjmujemy, że tlenek etylenu odgrywa rolę rozpuszczalnika zarówno dla chlorku winylu, jak i dla nadtlenku wodoru, zaś rolę katalizatora spełnia tylko H_2O_2. Ze względu na wartość momentu dipolowego ($\mu = 2{,}13$ D) z czterech możliwych wzorów strukturalnych nadtlenku wodoru:



pierwszeństwo raczej należałoby oddać jednemu z pierwszych trzech wzorów strukturalnych H_2O_2, lecz dla tych struktur trudno będzie zbudować zadawalniający model spolaryzowanej (ewentualnie zjonizowanej) cząsteczki nadtlenku wodoru, np.:

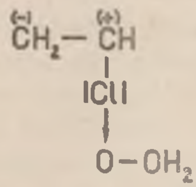


podczas gdy wzór strukturalny IV, mimo znacznie większego momentu dipolowego (ok. 5 D), jaki powinien przypaść tak zbudowanej cząsteczce H_2O_2, lepiej odpowiada pod względem spolaryzowania. Należałoby przyjąć, że przy strukturze IV cząsteczka H_2O_2 ulega mezomerii w następujący sposób:



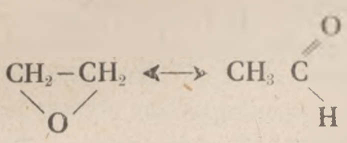
tj. jeden z atomów O jest zwykłym dwuwartościowym atomem tlenu, drugi zaś jest czterowar-

tościowym tlenem oksoniowym. Jedna z mezomerycznych postaci H_2O_2 blokuje ujemnie naładowany atom Cl w chlorku winylu, np.:



pozwalając na narastanie adduktu w obydwu kierunkach,

2) Można jednak wyjść z innego założenia. Mianowicie tlenek etylenu posiada skłonność do tautomerii, przechodząc w aldehyd octowy, co możemy zaznaczyć:



Prócz tego, ze względu na podwójne wiązanie w grupie karbonylowej, aldehyd octowy może ulegać mezomerii, np.:

$$\overset{(+)}{CH_3 \cdot C}\overset{(-)}{-O} \longleftrightarrow CH_3 \cdot C = O \longleftrightarrow \overset{(+)}{H} \cdot CH_2 = C - \overset{(-)}{O}$$
$$\quad \diagdown H \qquad\qquad \diagdown H \qquad\qquad \diagdown H$$

Tautomeryczna, aldehydowa odmiana tlenku etylenu w obecności nadtlenku wodoru może więc tworzyć addukty, które pod względem sumarycznego składu chemicznego odpowiadałyby wodzianowi kwasu octowego:

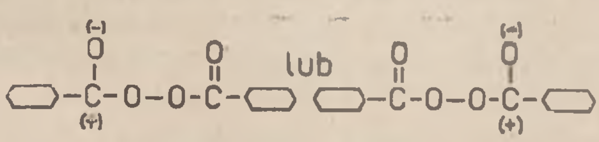
$$CH_3 \cdot \underset{\diagdown H}{C} = O + H_2O_2 \longrightarrow CH_3 \cdot COOH \cdot H_2O$$

Takiemu wodzianowi możemy nadać jonową budowę:

$$[H_3O]^{(+)} \; [CH_3 \cdot COO]^{(-)}$$

czyli możemy założyć, że, pracując z tlenkiem etylenu, mamy w pewnym stopniu do czynienia ze zdysocjowanym kwasem octowym, który również będzie odgrywać rolę katalizatora, sprzyjającego polimeryzacji chlorku winylu.

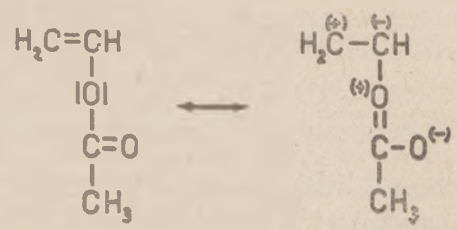
Chlorek winylu również bardzo łatwo polimeryzuje się pod katalitycznym wpływem nadtlenku benzoilu, któremu ze względu na zdolność termicznego rozpadu na wolne rodniki $C_6H_5\cdot$ i tworzenie się dwufenylu należy przypisać spolaryzowaną budowę:



Spolaryzowany w ten sposób nadtlenek benzoilu może również blokować atom Cl w chlorku winylu, przyspieszając polimeryzację tego ostatniego.

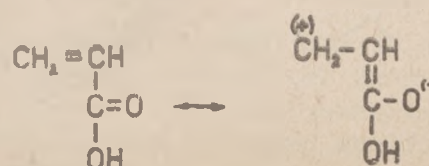
Pewnym potwierdzeniem roli, jaką spełniają katalizatory przy polaryzowaniu grup z wiązaniem wielokrotnym i blokowaniem pewnych atomów, jest polimeryzacja chlorku winylu pod katalitycznym wpływem światła [11]). W tych warunkach chlorek winylu ulega polimeryzacji, lecz nadzwyczaj wolno. Prawdopodobnie należy sobie to tłumaczyć w ten sposób, że pobrany przez cząsteczkę $CH_2=CHCl$ kwant energii świetlnej podwyższa stopień spolaryzowania chlorku winylu, lecz nie wywiera żadnego wpływu na lokalizację atomu Cl w przestrzeni. A to posiada duże znaczenie, gdyż w chlorku winylu atom Cl znajduje się w płaszczyźnie, przechodzącej przez wszystkie atomy $CH_2=CHCl$. Takie usytuowanie atomu Cl, w wybitny sposób będzie utrudniać przyłączenie drugiej cząsteczki chlorku winylu. Zablokowanie elektroujemnego atomu Cl, prócz efektu elektromerycznego wywołuje wychylenie atomu Cl z płaszczyzny chlorku winylu, stwarzając sprzyjające warunki dla przyłączenia drugiej cząsteczki chlorku winylu.

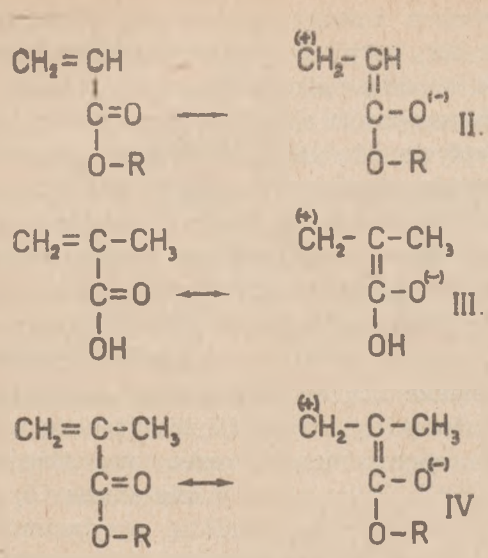
Dalszym potwierdzeniem powyższego przypuszczenia jest polimeryzacja octanu winylu, który polimeryzuje się o wiele łatwiej, niż chlorek winylu. W octanie winylu, prócz mezomerii podwójnego wiązania w C=C, mamy mezomerię wiązania karbonylowego:



Mezomeria wiązania (rezonans) obniża częstotliwość drgań światła rozproszonego przy pomiarach efektu Ramana, gdyż grupa metylowa prawdopodobnie utrudnia rozlokowanie się grupy karboksylowej w płaszczyźnie $CH_2=CH$, na co (przy omawianiu innych związków) wskazują niektórzy autorowie [12]).

Podobnie, jak chlorek winylu i octan winylu, polimeryzują się inne związki, będące pochodnymi winylowymi. Tak np. kwas akrylowy (I), jego estry (II), oraz kwas metakrylowy (III) i jego estry (IV) mogą występować w postaciach mezomerycznych:


I.



Polimeryzacja innych związków będzie się przedstawiać od strony oddziaływania poszczególnych katalizatorów podobnie do wyżej opisanych przykładów. W dalszym ciągu specjalne zainteresowanie może budzić nie tyle mechanizm polimeryzacji, ile mezomeryczne stany pewnych związków o wiązaniach wielokrotnych.

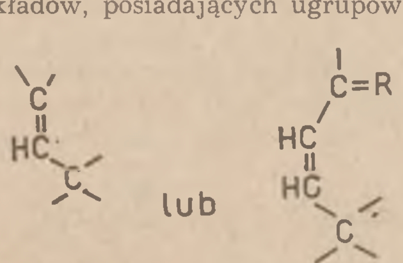
Tak np. butadien posiada zdolność do samopolimeryzacji, co prawdopodobnie jest wywołane obecnością wszystkich stanów mezomerycznych butadienu, np.:

$$\overset{1.}{C}H_2=\overset{2.}{C}H-\overset{3.}{C}H=\overset{4.}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{(+)}{C}H_2-\overset{(-)}{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow \overset{(-)}{C}H_2-\overset{(+)}{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow CH_2=CH-\overset{(-)}{C}H-\overset{(+)}{C}H_2$$
$$\longleftrightarrow CH_2=CH-\overset{(+)}{C}H-\overset{(-)}{C}H_2$$

oraz występowaniem rezonansu wewnętrznego:

$$\overset{(-)}{C}H_2-CH=CH-\overset{(+)}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow \overset{(+)}{C}H_2-CH=CH-\overset{(-)}{C}H$$

A więc w cząsteczce butadienu nie występuje lokalizacja π elektronów, które mogą łączyć zarówno przy atomach węgla 2—3 (z powstaniem ugrupowania alilowego) jak i przy atomach węgla 1—4. Że zdolność butadienu do samopolimeryzacji należy przypisać występowaniu rozmaitych postaci polaryzacji węglowodoru, znajduje do pewnego stopnia potwierdzenie w t. zw. reakcjach syntezy dienowej, gdzie butadien przyłącza się bardzo łatwo do układów, posiadających ugrupowania:



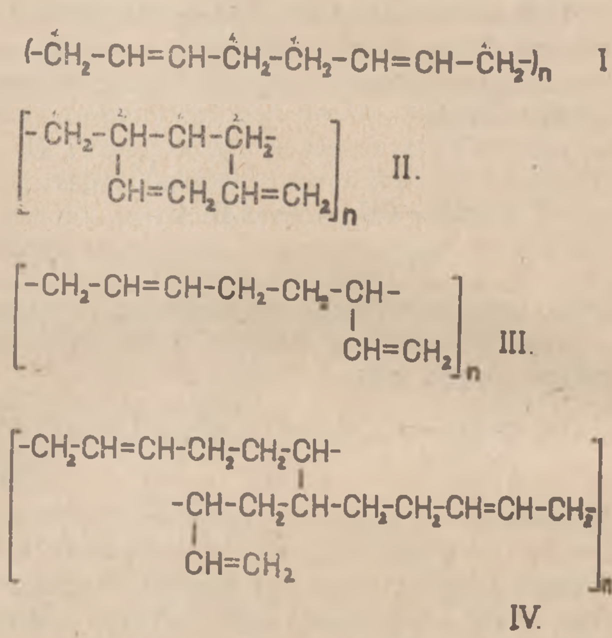
jak np. akroleina, bezwodnik maleinowy, aldehyd krotonowy, benzochinon, α β-naftochinony itp.

Wszystkie te związki są również spolaryzowane w mniej lub więcej wyraźny sposób i reakcje syntezy dienowej przebiegają samorzutnie — bez katalizatorów [13]).

Według pewnych autorów butadien polimeryzuje się w 3-ch kierunkach; następuje:

1) łączenie się cząsteczek butadienu przy węglach 1—4 (I), 2) łączenie się przy węglach 1—2 (II), 3) łączenie się przy węglach 1—2 oraz przy węglach 1—4 (III).

Przy ostatnim sposobie polimeryzacji butadien może tworzyć rozgałęzione łańcuchy (np. IV):



Ozonoliza polimeru butadienu potwierdza całkowicie podobne założenia, a więc tym samym znajdują potwierdzenie założenia, że cząsteczka butadienu może występować we wszystkich podanych stanach mezomerycznych.

Polimeryzację butadienu możemy również przeprowadzić i przy pomocy alkilków metali np. LiC_4H_9 [15]):

$$n\left[CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow \vec{C}H_2-CH=CH-\overset{\leftarrow}{C}H_2\right]$$
$$+ LiC_4H_9 \rightarrow Li\left[-CH_2-CH=CH-CH_2-\right]_n C_4H_9$$

gdzie prawdopodobnie cząsteczka LiC_4H_9 jest spolaryzowana w następujący sposób:

$$\overset{(+)}{Li}\ \overset{(-)}{C}H_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$$

i metal wędruje wzdłuż łańcucha w jedną stronę, rodnik zaś C_4H_9 — w drugą stronę.

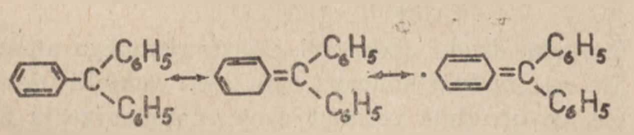
Podobnie możemy sobie wyobrazić polimeryryzację butadienu pod katalitycznym wpływem metalicznego sodu, który z jedną cząsteczką butadienu może tworzyć addukt:

$$\overset{(+)}{Na}\ \overset{(-)}{C}H_2-CH=CH-CH_2$$

katalizujący podobnie, jak LiC_4H_9.

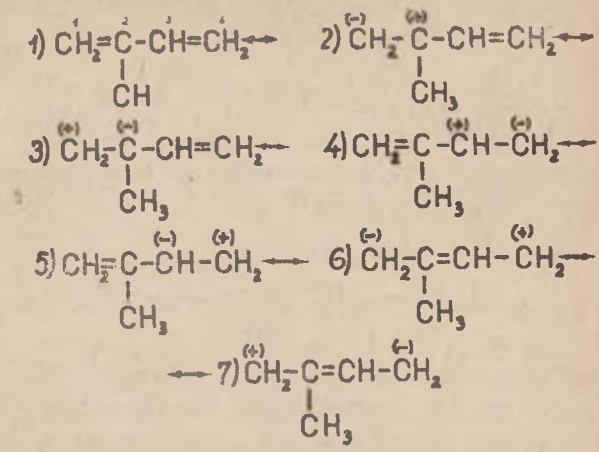
Przy porównaniu tych dwu przypadków polimeryzacji butadienu nasuwa się dość ważne pytanie, czy w Zieglerowskim LiC_4H_9 mamy do czy-

nienia z katalitycznym wpływem Li, — czy też z katalitycznym wpływem wolnego rodnika $C_4H_9\cdot$. Sprawa jest o tyle godna uwagi, że jednocześnie Ziegler i jego współpracownicy[16]) przeprowadzili polimeryzację butadienu przy pomocy fenyloizopropylku potasu, $C_6H_5(CH_3)_2CK$ i przy pomocy trójfenylometylku potasu, $(C_6H_5)_3CK$, które mogą powstawać z metalicznego K i wolnych rodników $C_6H_5(CH_3)_2C\cdot$ oraz $(C_6H_5)_3C\cdot$. Sprawa występowania wolnych rodników była przedmiotem licznych badań rozmaitych autorów[17]) i okazało się, że posiadają one pewien nadmiar energii, w stosunku do wyniku obliczeń jej ilości, potrzebnej do ich wytworzenia. Tak np. wytworzenie etylenowego wiązania wymaga 72,6 kcal/mol, podczas gdy rozerwanie tegoż wiązania w sześciofenyloetanie, $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$ i wytworzenie dwu wolnych rodników $2\,(C_6H_5)_3C\cdot$ wymaga doprowadzenia tylko 64,6 kcal/mol. Ta różnica 72,6 — 64,6 = 8 kcal została równomiernie rozdzielona pomiędzy obydwa rodniki i powstał t. zw. „rezonans energii" (resonance energy) lub „mezomeria energi". Według wymienionych autorów nadmiar energii wolnego rodnika jest reprezentowany przez wolny elektron w $(C_6H_5)_3C\cdot$, gdyż elektron ten z wiążącego elektronu (δ elektronu) został przesunięty na wyższy poziom energetyczny. Jeżeli sprawa tak się przedstawia, to w rodniku $(C_6H_5)_3C\cdot$ nie tylko atom węgla metanowego występuje jako trójwartościowy atom C, ale jeszcze w każdym z trzech pierścieni C_6H_5 możemy znaleźć po trzy trójwartościowe atomy C. Wynika z tego, że wolny elektron nie jest związany tylko z metanowym atomem C, tak jak to mamy np. w wolnym rodniku $CH_3\cdot$, lecz raczej elektron ten należy do całego systemu $(C_6H_5)_3C$, wobec czego może on wywoływać mezomerię (odd electron resonance) rozmaitego typu, np.:

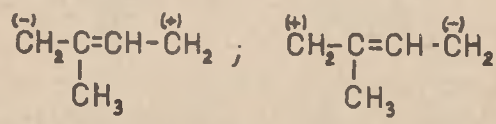


Przy tak licznych postaciach mezomerycznych wolny rodnik $(C_6H_5)_3C\cdot$ może wpływać polaryzująco na cząsteczki butadienu, przy czym wpływ ten będzie tego rodzaju, aby w danych warunkach polimeryzacja butadienu przebiegała najkorzystniej pod względem energetycznym, to znaczy aby możliwie najwięcej energii ulegało wydzielaniu.

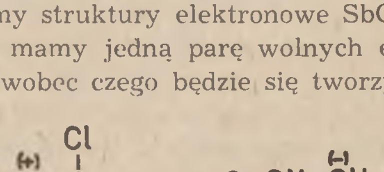
Nieco łatwiej przebiega proces polimeryzacji izoprenu, który, biorąc teoretycznie, może występować w następujących postaciach mezomerycznych:



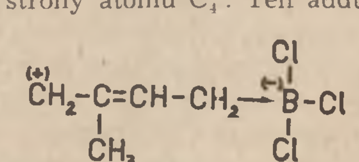
Spolimeryzowanemu izoprenowi większość autorów przypisuje budowę łańcuchową bez rozgałęzień, w której poszczególne cząsteczki izoprenu są połączone ze sobą przy pomocy atomów C 1—4. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy przypuścimy, że z nieznanych bliżej powodów w izoprenie będą występować mezomeryczne postacie (6) i (7), a więc:



Z tych dwu postaci ilościowo przeważa prawdopodobnie postać (7) przy czym katalizator lokuje się bliżej atomu C, (lewego). Wniosek ten wyprowadzamy na tej podstawie, że przy porównaniu szybkości polimeryzacji izoprenu wobec takich katalizatorów, jak np. $SbCl_3$ i BCl_3, polimeryzacja przebiega szybko tylko przy użyciu $SbCl_3$, natomiast z BCl_3 polimeryzacja przebiega nadzwyczaj wolno. Zjawisko stanie się zrozumiałe, jeżeli porównamy struktury elektronowe $SbCl_3$ i BCl_3. W $SbCl_3$ mamy jedną parę wolnych elektronów $Cl_3\cdot Sb$, wobec czego będzie się tworzyć addukt:



W BCl_3 występuje tylko sekstet elektronowy, i cząsteczka BCl_3 mogłaby tworzyć z butadienem addukt od strony atomu C_4. Ten addukt mógłby



przyłączać dalsze cząsteczki izoprenu, rozrastając się w kierunku z prawa na lewo. Skoro polimeryzacja izoprenu wobec BCl_3, praktycznie biorąc, nie występuje, wynika z tego, że BCl_3 nie może lokować się od strony atomu C_4. Gdyby natomiast

w spolaryzowanym izoprenie występowała w większej ilości postać

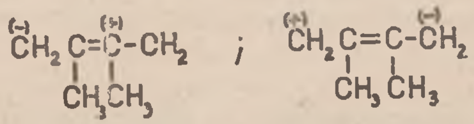
$$\overset{(-)}{C}H_2C(CH_3){=}CH{-}\overset{(+)}{C}H_2$$

to oczywiście BCl_3 przyłączałby się od strony atomu C_1, tworząc addukt:

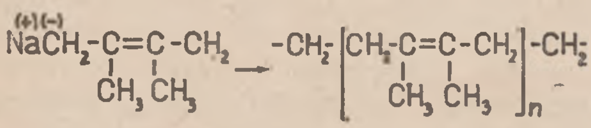
$$Cl_2\overset{(-)}{B}(Cl) \leftarrow CH_2 - C(CH_3) = CH - \overset{(+)}{C}H_2$$

Ponieważ w spolaryzowanym izoprenie brak tej postaci lub też występuje ona w nieznacznej ilości, addukt nie tworzy się, i polimeryzacja izoprenu pod wpływem BCl_3 nie następuje.

Podobnie łatwo przebiega polimeryzacja 2,3-dwumetylobutadienu 1-3, w którym dla tych samych powodów, co i w izoprenie, przeważają mezomeryczne postacie



które, oczywiście, są identyczne. Pod wpływem metalicznego Na lub Li powstają addukty, które przyłączają nowe cząsteczki 2,3-dwumetylo-butadienu 1-3, tworząc łańcuchowe polimery.



Badania nad szybkością polimeryzacji rozmaitych metylopochodnych butadienu [18]) wykazały, że podstawienie wodorów grupami CH_3 w pozycjach 2—3 powoduje szybszą polimeryzację węglowodoru, niż te same metylopochodne w pozycjach 1—4. Wydaje się, że w związku z tym stoi pewne inne zjawisko, mianowicie t. zw. „egzaltacja refrakcji" cząsteczek związków o sprzężonym wiązaniu podwójnym. Pomiary refrakcji cząsteczkowej dają pewną miarę zdolności związku do polaryzacji; dla wielu związków refrakcja cząsteczkowa, obliczona z refrakcji wiązań, zgadza się z pomiarami; natomiast istnieje cały szereg związków, dla których istnieją odchylenia od tej addytywności i odchylenia te nazywamy egzaltacją refrakcji. Zestawiając te wartości dla interesujących nas pochodnych butadienu, otrzymamy następujące wartości egzaltacji refrakcji cząsteczkowej:

Jeżeli założyć, że pochodne butadienu o mniejszej wartości egzaltacji szybciej ulegają polimeryzacji, to takie założenie na ogół będzie dobrze zgadzać się z wynikami badań nad szybkością polimeryzacji tych pochodnych. Dla naszych celów

TABLICA I.

cząsteczka	wartość egzaltacji
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	1,42
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	0,88
$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	0,75
$CH_3{\cdot}CH{=}CH{-}CH{=}CH{\cdot}CH_3$	1,76
$CH_2{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2$	1,73
$CH_3{\cdot}CH{=}C(CH_3){-}CH{=}CH{\cdot}CH_3$	1,00
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}C(CH_3)_2$	0,86

możnaby wysnuć wniosek, że w 2,3 - pochodnych butadienu częściej występują postacie z rezonansem wewnętrznym typu:

$$---CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2---$$

gdzie atomy węga 1,4 częściowo posiadają charakter wolnych rodników.

2-chlorobutadien, dzięki obecności atomu Cl jest spolaryzowany w sposób jednoznaczny:

$$\overset{(-)}{C}H_2{-}C(\overset{(-)}{Cl}){-}CH{-}\overset{(+)}{C}H_2$$

i posiadając krańcowe atomy C o przeciwnym znaku, polimeryzuje się bardzo łatwo pod wpływem łagodnych środków katalizujących, to znaczy środków, które nie posiadają wyraźnego charakteru związków heteropolarnych.

Natomiast 1-chlorobutadien, który również jest spolaryzowany w sposób jednoznaczny

$$\overset{(+)}{C}H(\overset{(-)}{Cl}){-}CH{-}CH{-}\overset{(-)}{C}H_2$$

posiada, dzięki obecności elektroujemnego atomu Cl, na obydwu końcach cząsteczki ładunki ujemne, co utrudnia polimeryzację; polimeryzacja tej chloropochodnej butadienu wymaga katalizatorów o zdecydowanym charakterze heteropolarnym, jak np. BF_3 lub $AlCl_3$, które będą blokować wpływ atomu Cl.

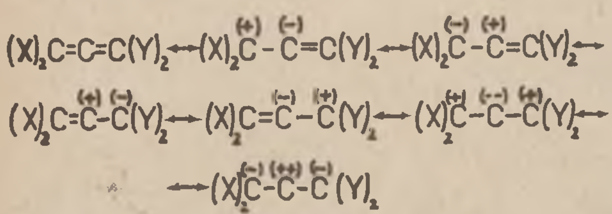
W ogóle należy powiedzieć, że podstawienie wodoru przy węglu 1 w nienasyconych związkach o sprzężonych wiązaniach podwójnych, jak to wskazuje załączona tablica (nr 1), wywołuje zahamowanie zdolności związku do polimeryzacji. Działają tu te same przyczyny, co i przy 1-chlorobutadienie, to znaczy spolaryzowanie cząsteczki w ten sposób, że na obydwu końcach znajdują się

TABLICA II.

Związek podstawowy polimeryzuje się łatwo		Związek podstawowy, podstawiony w pozycji α wcale nie polimeryzuje się lub polimeryzuje się bardzo ciężko		Związek podstawowy, podstawiony w pozycji β — polimeryzuje się łatwo	
$CH_2 = CH - CH = CH_2$	Butadien	$\underset{Cl}{CH} = CH - CH = CH_2$	1-chloro-butadien	$CH_2 = \underset{Cl}{C} - CH = CH_2$	2-chloro-butadien (chloropren)
		$\underset{CH_3}{CH} = CH - CH = CH_2$	1-metylo-butadien	$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH = CH_2$	2-metylobutadien (izopren)
		$\underset{C_6H_5}{CH} = CH - CH = CH_2$	1-fenylo-butadien	$CH_2 = \underset{C_6H_5}{C} - CH = CH_2$	2-fenylo-butadien
$CH_2 = CH - \underset{OH}{C} = O$	Kwas akrylowy	$\underset{CH_3}{CH} = CH - \underset{OH}{C} = O$	Kwas krotonowy	$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{OH}{C} = O$	Kwas metakrylowy
		$\underset{C_6H_5}{CH} = CH - \underset{OH}{C} = O$	Kwas cynamonowy		
		$\underset{CH_3}{CH} = CH - \underset{O - CH_3}{C} = O$	Ester metylowy kw. krotonowego		
$CH_2 = CH - \underset{H}{C} = O$	Akroleina	$\underset{CH_3}{CH} = CH - \underset{H}{C} = O$	Aldehyd krotonowy	$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{O - CH_3}{C} = O$	Metakrylan metylu
		$\underset{C_6H_5}{CH} = CH - \underset{H}{C} = O$	Aldehyd cynamonowy	$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{H}{C} = O$	Aldehyd metakrylowy
$CH_2 = CH - \underset{CH_3}{C} = O$	Keton metylowinylowy	$\underset{CH_3}{CH} = CH - \underset{CH_3}{C} = O$	Etylidenoaceton	$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{CH_3}{C} = O$	Keton izopropenylo-metylowy

atomy o tym samym ładunku. W przypadku występowania chlorowca o zdecydowanym charakterze elektroujemnym, jego wpływ możemy usunąć przez zablokowanie katalizatorem. Natomiast w przypadku występowania grupy alkilowej lub arylowej, zablokowanie to przeważnie nie udaje się, i tego rodzaju związki albo wcale nie ulegają polimeryzacji lub też polimeryzują się bardzo trudno.

W związkach, posiadających skumulowane wiązania podwójne, jak np. w alenach typu $(X)_2 C{=}C{=}C (Y)_2$ obecność dwu wiązań podwójnych komplikuje zjawisko mezomerii, gdyż istnieje możliwość występowania postaci:



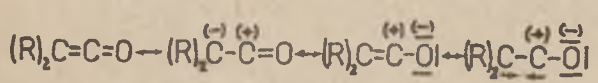
Związki tego typu na ogół są mało zbadane, lecz wiadomo, że odznaczają się one znaczną zdolnością do polimeryzacji, za wyjątkiem symetrycznych pochodnych, zawierających podstawniki X = Y = akil lub aryl.

Wyższe kumuleny typu:

$$(X)_2 C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}C (Y)_2$$

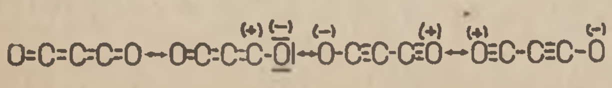
są jeszcze mniej zbadane, przy czym ich zdolność do polimeryzacji jest mniejsza, niż alenów i jego pochodnych.

Podobnie jak aleny zachowują się keteny o ogólnym wzorze $(R)_2 C{=}C{=}O$, które wskutek szczególnego układu wiązań podwójnych ulegają mezomerii, w której bierze udział i grupa karbonylowa:

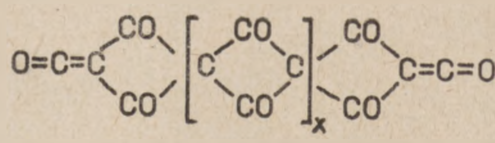


Pomimo, że polimeryzacja ketenów była przedmiotem licznych badań bardzo poważnych autorów, jak S t a u d i n g e r, E l l i s itd., struktura spolimeryzowanych ketenów, jak dotychczas, nie została poznana. Aldoketeny, typu RHC=C=O samorzutnie polimeryzują się w sposób gwałtowny.

W podtlenku węgla, równolegle z normalną postacią występują postacie spolaryzowane, jak np.:



Pod wpływem katalizatorów, w postaci Hg, P_2O_5 lub H_2O (para) następuje polimeryzacja C_3O_2 w kierunku tworzenia się układów:



Jeżeli rozpatrywać nienasycone związki z izolowanymi wiązaniami podwójnymi, jak np. dwualil: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, eter dwuwinylowy: $CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$, winyloaceton: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(CH_3){=}O$ itp., to, mimo znalezienia dla nich całego szeregu postaci mezomerycznych, związki te nie polimeryzują się wcale, lub też — w bardzo słabym stopniu. Zjawisko to tłumaczymy sobie w ten sposób, że w przeciwieństwie do nienasyconych związków o sprzężonych wiązaniach podwójnych, zdolnych do wewnętrznego rezonansu (np. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow \overset{(-)}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{(+)}{C}H_2$), w związkach z izolowanymi wiązaniami podwójnymi rezonans wewnętrzny jest niemożliwy. Do takiego wniosku upoważniają nas porównania wartości energii rezonansu wewnętrznego. Tak np. pomiary tworzenia się butadienu dają wartość E = 782,5 kcal/mol, natomiast suma energii wiązań w $\overset{(-)}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{(+)}{C}H_2$ wynosi 778,4 kcal/mol; różnica $\varepsilon = 4{,}1$ kcal stanowi energię rezonansu wiązań sprzężonych [20]). Dla $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{\cdot}CH_3$ różnica ta wynosi $\varepsilon = 6{,}16$ kcal, dla $CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ mamy $\varepsilon = 4$ kcal i dla izoprenu $\varepsilon = 8{,}3$ kcal. W nienasyconych związkach z izolowanymi wiązaniami podwójnymi, jak np.

w $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\quad CH{=}CH_2$

lub w $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2$

wyniki pomiarów wykazały, że nie ma żadnych odchyleń od addytywności energii wiązań, czyli $\varepsilon = 0$, co prawdopodobnie stoi w związku z brakiem rezonansu postaci uzupełniających [21]).

Zjawisko to możnaby wyjaśnić jeszcze w jeden sposób. Mianowicie, związki nienasycone z izolowanymi wiązaniami podwójnymi podczas wszelkich innych reakcyj zachowują się tak, jak gdyby wiązania podwójne były zupełnie niezależne od siebie. Oznacza to, że np. w dwualilu:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2,$$

momenty dipolowe obydwu rodników alilowych wzajemnie znoszą się i cząsteczka dwualilu jako całość nie posiada momentu dipolowego. Takie tłumaczenie będzie w zgodzie z faktem, że dwualil w połączeniu z innymi związkami, zdolnymi do polimeryzacji, daje kopolimery całkiem łatwo

Metylopochodne dwualilu, np. 2, 5-dwumetylo-heksadien, 1—5,

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2\,,$$

polimeryzuje się w obecności ziem aktywnych [22]. Ten fakt stoi w pewnej sprzeczności z wyżej podanymi wyjaśnieniami, i możnaby tu podać jedynie dość odległe analogie. Mianowicie stwierdzono, że np. w izoprenie występuje uzupełniająca postać mezomeryczna:

$$CH_3{-}\overset{(-)}{C}{-}CH{=}CH_2 \quad \underset{\displaystyle CH_2\ \overset{(+)}{H}}{\|}$$

zaś w 1-metylo-butadienie uzupełniająca postać

$$\overset{(+)}{H}\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{(-)}{CH_2}\,,$$

a więc jakby podwójny rezonans wewnętrzny, wywołujący zwiększenie wartości momentu dipolowego [23]. Możliwe, że i w 2, 5-dwumetylo-heksadienie 1—5, chociaż częściowo zachodzi podobny rezonans wewnętrzny, lecz na razie nie widzimy możliwości zbudowania zadawalniającego modelu.

Polimeryzacja acetylenu nie należy do procesów zbyt łatwych, a to z tego względu, że proces ten jest silnie egzotermicznym, i przy braku odpowiednich ostrożności bardzo łatwo może nastąpić rozkład acetylenu. Tym niemniej acetylen można polimeryzować w obecności rozmaitych czynników katalizujących, jak np. światło, ciepło, związki chemiczne itp. W zależności od warunków zewnętrznych otrzymujemy rozmaite polimery.

Potrójne wiązanie w acetylenie wyobrażamy sobie w ten sposób, że z 3-ch par elektronów wiążących mamy jedną parę elektronów δ, dających wiązanie normalne i dwie pary elektronów π, których płaszczyzny maksimalnych gęstości ładunków są do siebie prostopadłe. Ponieważ zarówno pary elektronów δ i π posiadają kręty przeciwne, cząsteczka acetylenu, biorąc ją w całości, jest diamagnetyczna. Pewne niewielkie odchylenie paramagnetyczne jest bez znaczenia. Z pomiarów fizycznych wynika, że odległość między obu atomami C wynosi 1, 2 angströma, zaś moment dipolowy μ jest równy O. Przy takiej budowie cząsteczki C_2H_2 i przy takim „zagęszczeniu" elektronów trudno spodziewać się, aby zbyt często zdarzały się przypadki, gdy elektrony π znajdą się bliżej jednego z atomów C, czyli aby zachodziła polaryzacja cząsteczki acetylenu. Dopiero pod wpływem silnych bodźców zewnętrznych może zachodzić częściowa polaryzacja acetylenu, wg schematu:

$$H\overset{(-)}{\underset{xx}{C}}{=}\overset{(+)}{C}H \longleftrightarrow HC{\equiv}CH \longleftrightarrow H\overset{(+)}{C}{=}\overset{(-)}{\underset{xx}{C}}H$$

W ogóle jednak obecność dwu par elektronów π bardzo komplikuje całe zagadnienie i np. katalityczny wpływ metalicznej miedzi z pewnym trudem możemy sobie wyobrazić w ten sposób, że najpierw tworzy się addukt:

$$\overset{(+)}{Cu} \rightarrow H\overset{(-)}{C}{=}CH \quad \text{lub} \quad \overset{(+)}{Cu} \rightarrow \overset{(-)}{C}{=}CH_2$$

Do takiego adduktu przyłączałaby się druga cząsteczka acetylenu, tworząc winyloacetylen:

$$\overset{(+)}{Cu} \rightarrow \overset{(-)}{C}{=}CH_2 + \overset{(+)}{H}\overset{(-)}{C}{=}CH \rightarrow \overset{(+)}{Cu} \rightarrow C{=}CH{-}CH{=}\overset{(-)}{CH_2} \rightarrow$$
$$\rightarrow Cu + HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

lub jego dimer:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

względnie, w obecności nadmiaru acetylenu — dwuwinyloacetylen [24]:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + \overset{(+)}{Cu} \rightarrow C{=}\overset{(-)}{CH_2} \rightarrow$$
$$\rightarrow Cu + H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

Wyjaśnienie procesów polimeryzacji acetylenu jest zagadnieniem bardzo trudnym, czego dowodem jest otrzymywanie rozmaitych produktów polimeryzacji, w zależności od warunków zewnętrznych. Tak np. z pośród trimerów wyodrębniono takie związki, jak: $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$;

$$CH{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}CH;$$

$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ oraz benzen i inne węglowodory aromatyczne.

Z naszego punktu widzenia najbardziej ciekawy jest sposób polimeryzacji acetylenu pod katalitycznym wpływem cząsteczek α z emanacji radowej [25]. Według autorów tych badań tworzy się kation $[C_2H_2]^+$, który wywołuje reakcję łańcuchową dodatkowych 19 cząsteczek acetylenu. i powstaje grono (cluster) zobojętniane doprowadzeniem elektronu:

$$C_2H_2^+ + 19\,C_2H_2 \rightarrow (C_2H_2)_{20}^+ \;(-) \rightarrow (C_2H_2)_{20}$$

Również ciekawy jest sposób prowadzenia polimeryzacji acetylenu w fazie gazowej pod katalitycznym wpływem rodnika $C_2H\cdot$. Podano tu [26] następujący szereg reakcyj:

1. $C_2H_2 + h\nu \rightarrow C_2H\cdot + H$
2. $C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_3\cdot$
3. $C_4H_3\cdot\ C_2H_2 \rightarrow C_6H_5\cdot$ itd.
4. $C_nH_{n-1}\cdot + C_mH_{m-1}\cdot \rightarrow$ stały polimer.

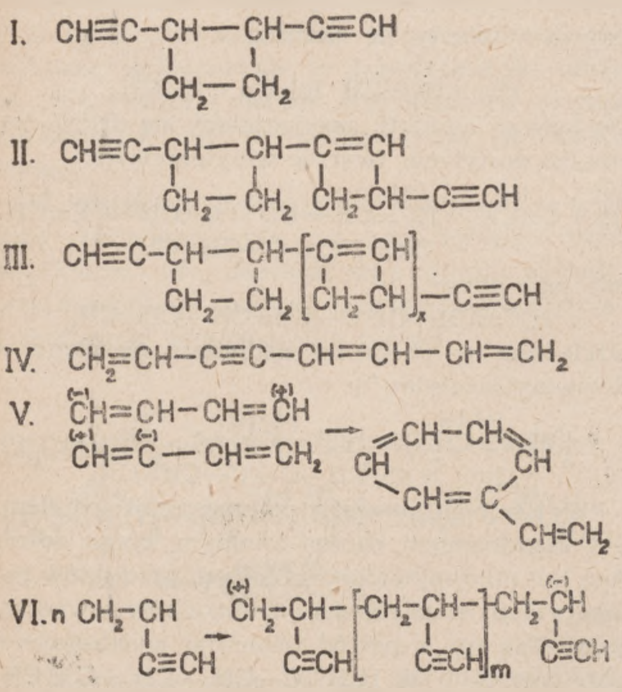
Procesy polimeryzacji pochodnych acetylenu przedstawiają się o wiele wyraźniej. Tak np. winyloacetylen może występować w następujących postaciach mezomerycznych:

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow CH{\equiv}C{-}\overset{(-)}{C}H{-}\overset{(+)}{C}H_2 \longleftrightarrow$$
$$CH{\equiv}C{-}\overset{(+)}{C}H{-}\overset{(-)}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{(-)}{C}{=}\overset{(+)}{C}H \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{(+)}{C}{=}\overset{(-)}{C}H$$

i jednej postaci uzupełniającej:

$$\overset{(-)}{C}H{-}CH{-}CH{=}\overset{(+)}{C}H$$

Tak spolaryzowany winyloacetylen może polimeryzować się w następujący sposób [27]):



W innych pochodnych acetylenu napotykamy ciekawe formy rezonansu wewnętrznego, co oczywiście odbija się na zdolności węglowodoru do polimeryzacji. Tak np. metyloacetylen, $CH_3 \cdot C \equiv CH$, powinien posiadać moment dipolowy niewiele odbiegający od $\mu = 0$, tymczasem pomiary wykazały $\mu = 1{,}46$ D. Jest to związane z występowaniem rezonansu wewnętrznego, pociągającego za sobą zwiększeniu momentu; tak rezonującej cząsteczce $CH_3 \cdot C \equiv CH$ możemy przypisać budowę:

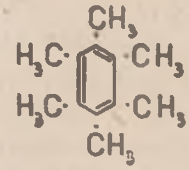
$$\overset{(+)}{H}\,CH_2{=}C{=}\overset{(-)}{CH}$$

gdzie wiązanie $C—CH_3$ staje się częściowo podwójnym. Tak spolaryzowana cząsteczka $CH_3 \cdot C \equiv CH$ polimeryzuje się pod wpływem kwaśnych katalizatorów.

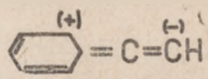
Jeżeli natomiast weźmiemy dwumetylo-acetylen $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$, to wprawdzie nie znamy jego momentu dipolowego, lecz rozporządzamy danymi co do częstotliwości drgań z pomiarów efektu Ramana, mianowicie $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ posiada częstotliwość 2234 cm^{-1}, podczas gdy $CH_3\, C \equiv CH$ — 2123 cm^{-1}. Obniżenie częstotliwości drgań w jednej klasie związków w pewnym stopniu jest związane z występowaniem rezonansu wewnętrznego. Wynika z tego, że cząsteczki $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ w mniejszym stopniu ulegają rezonansowi wewnętrznemu, co jest zrozumiałe, gdyż dwumetyloacetylen może podlegać rezonansowi w dwu kierunkach:

$$\overset{(+)}{H}\,CH_2{=}C{=}\overset{(-)}{C} \cdot CH_3 \quad \text{oraz} \quad CH_3 \cdot \overset{(-)}{C}{=}C{=}CH_2\,\overset{(+)}{H}$$

Taki układ stosunków powoduje, że zdolność dwumetyloacetylenu do polimeryzacji jest obniżona i jedynie ogranicza się do powstawania heksametylobenzenu:



To samo obserwujemy przy arylowych pochodnych acetylenu, gdyż np. fenyloacetylen, $C_6H_5\, C \equiv CH$, posiada skłonność do rezonansu w kierunku tworzenia się postaci:



podczas, gdy w dwufenyloacetylenie (tolanie), $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, skłonność ta jest ograniczona. Odbija się to na ich zdolności do polimeryzacji, gdyż $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ polimeryzuje się dość łatwo, podczas gdy $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ nie polimeryzuje się zupełnie.

Chlorowcopochodne acetylenu nie stanowią tu wyjątku. Tak np. chloroacetylen, $HC \equiv C—Cl$, prócz mezomerycznej postaci, w której występuje chlor w normalnej postaci:

$$HC \equiv C—Cl \longleftrightarrow HC{=}\overset{(+)}{C} \cdot \overset{(-)}{Cl}$$

posiada uzupełniającą postać rezonansową:

$$\overset{(-)}{HC}{=}C{=}\overset{(+)}{Cl}$$

gdzie chlor jest dwuwartościowym pierwiastkiem elektrododatnim [28]). Chloroacetylen polimeryzuje się bardzo łatwo pod wpływem światła.

W dwuchloroacetylenie, $Cl \cdot C \equiv C \cdot Cl$, tego rodzaju rezonans jest ograniczony (o ile nie wykluczony zupełnie) i związek ten nie polimeryzuje się. Podobnie sprawa przedstawia się z bromoacetylenem, $HC \equiv C \cdot Br$, który może występować w mezomerycznej postaci:

$$HC{=}\overset{(+)}{C}—\overset{(-)}{Br} \longleftrightarrow HC \equiv C—Br \longleftrightarrow \overset{(-)}{HC}{=}C{=}\overset{(+)}{Br}$$

Bromoacetylen bardzo łatwo polimeryzuje się pod wpływem światła, podczas gdy dwubromoacetylen zupełnie nie ulega polimeryzacji.

W dwuacetylenie prócz mezomerycznych postaci typu:

$$HC \equiv C—C \equiv CH \longleftrightarrow HC{=}\overset{(+)}{C}—\overset{(-)}{C}{=}CH \longleftrightarrow$$

$$HC{=}\overset{(-)}{C}—\overset{(+)}{C} \equiv CH \longleftrightarrow HC \equiv \overset{(-)}{C}—\overset{(+)}{C}{=}CH \longleftrightarrow$$

$$HC \equiv \overset{(+)}{C}—\overset{(-)}{C}{=}CH$$

występuje postać uzupełniająca, w której dwuacetylen uległ rezonansowi wewnętrznemu:

$$\overset{(+)}{HC}{=}C{=}C{=}\overset{(-)}{CH}$$

Dwuacetylen polimeryzuje się bardzo łatwo już w temp. 0°.

W metylodwuacetylenie, $CH_3 \cdot C \equiv C - C \equiv CH$, prócz normalnych postaci mezomerycznych, mamy jedną postać uzupełniającą:

$$CH_3 \cdot \overset{(+)}{C} = C = \overset{(-)}{C} = CH$$

i metylodwuacetylen polimeryzuje się bardzo łatwo, podczas gdy dwumetylodwuacetylen, $CH_2 C \equiv C - C \equiv C \cdot CH_3$, zupełnie nie ulega polimeryzacji.

Kończąc, choć zagadnienie wcale nie zostało wyczerpane, należy wskazać na pewne wyjątki, które aczkolwiek mogą potwierdzać wyżej wyłożone reguły, ale na razie są niezrozumiałe. Tak np. dwuchlorodwuacetylen, $Cl - C \equiv C - C \equiv C - Cl$, praktycznie biorąc nie polimeryzuje się, podczas gdy jego analog, $J - C \equiv C - C \equiv C - J$ polimeryzuje się bardzo łatwo. Podobnie metylo-propargyloacetylen, $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH$, dla którego prawdopodobnie dałoby się stwierdzić istnienie postaci rezonującej (np. $H \overset{(+)}{CH_2} = C = \overset{(-)}{C} - CH_2 - C \equiv CH$) polimeryzuje się dość łatwo, ale dwupropargyl, $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, dla którego nawet teoretycznie nie daje się zbudować postaci rezonującej, polimeryzuje się jeszcze łatwiej. W ogóle można powiedzieć, że wprowadzenie grup metylenowych między dwa potrójne wiązania podwyższa zdolność węglowodoru do polimeryzacji. Prawdopodobnie dokładne pomiary momentu dipolowego, dałyby możliwości wyjaśnienia tej sprawy.

Rozważania powyższe możemy zakończyć wnioskiem, że: chociaż doświadczenie techników, pracujących nad polimeryzowanymi masami plastycznymi, jest bardzo duże, jednak teoretyczne wyświetlenie pewnych spraw, które bezsprzecznie są związane ze zjawiskiem polimeryzacji, — znacznie ułatwi ich pracę. Badania fizyczne i fizykochemiczne nad efektem Ramana, refrakcją cząsteczkową, oznaczeniem momentu dipolowego itp. dla całego szeregu związków nienasyconych — prawdopodobnie będą miały decydujący wpływ na dalszy rozwój technologii polimeryzowanych mas plastycznych.

PRZYPISY:

1. Lewis G. N. Valence and the structure of Atoms and Molecules. N. York, 1923. 2. Por. Langmuir, Am. Soc. **41,** 868 (1919); **42,** 274 (1920). 3. Eistert B.; Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938. 4. Meerwein H.; A. 455, 227 (1927). 5. Eistert B.; **71,** 240 (1938). 6. Thiele J.; A. **306**, 87 (1899); A. **311,** 194, 241 (1900). 7. Hückel W.; Theor. Grund. d. org. Chem. II t. 332 str. 8. Ingold C. K. i Ingold H. E.; Soc. 1926, 1310; Nature (London), 133, 946 (1934). 9. Rice F. O. i Sickman D. V.; J. Amer. chem. Soc. **57**, 1384 (1935). 10. Lu, Hughes, Giguere, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1507 (1941); Simon, Z. Elektrochem. **49**, 413, 431 (1943). 11. Ostromyslenskij J. J. J. Russ. Phys. Chem. Soc. **48**, 1132 (1916). 12. Murray, Cleveland, Sandauers, J. Am. chem. Soc. **64**, 1181 (1942). 13. Diels O. Ber. **69**, 195 (1936); Alder K. i Stein G. Ang. Chem. **50**, 510 (1937); Diels i Alder A. **460,** 98 (1928); Alder i Windemuth, Ber. **71,** 2404, 2409 (1938); Alder i Richert H. F. Ber. **71,** 373 (1938). 14. Hill R., Lewis I. R. i Simonsen I. L., Trans. Faraday Soc. **35,** 1067, 1073 (1939). 15. Ziegler K., Ang. Chem **49,** 499 (1936). 16. Ziegler K. i Baehr K., Ber. **61,** 253 (1948); Ziegler, Croessmann F., Kleiner H. i Schaefer O., A. **473,** 1 (1929); Ziegler, Dersch F. i Wollhan H., A. **511,** 13 (1934); Ziegler i Jakob Z. ibid 45: Ziegler, Jakob, Wollthan i Wenc A., ibid 64. 17. Pauling L., Hückel E. i inni, Z. El. Chem. **43**, 827 (1937). 18. Whitby G. S. i Gallay W., Can J. Research, **6,** 280 (1932). 19. Diels O., Beckman R. i Tonnies G. A. **439,** 36, (1924). 20. Syrkin J. K. i Diatkina M. A. Chim. swiaz i stroj. mol. (1946). 21. Syrkin i Diatkina, ibid. 22. Lebiediew S. i Filolenko E., Ber. **58,** 163 (1925). 23. Hannay, Smyth, J. Am. Chem. Soc. **65**. 1931 (1943). 24. Dykstra, J. Am. chem. Soc. **56,** 1625 (1934); Mignonac G. i de Saint Annay R., Compt. rend. **183,** 959 (1928). 25. Lind S. C., Bardwell D. C. i Perry I. H., J. Am. chem. Soc. **48**, 155 (1926). 26. Kemula W., Lind i Livingston R. J. Am. chem. Soc. **56,** 1550 (1934). 27. Dykstra H. B. J. Am. chem. Soc. **56,** 1625 (1934). 28. Syrkin i Diatkina, ibid.

RÈSUMÈ.

Le mécanisme des phénomènes de la polymérisation interprété en accord avec la théorie électronique des liaisons chimiques, forme l'objet de l'article. L'auteur a rassemblé les données relatives à la formation des polymères de l'éthylène (en présence de catalyseurs hétéro- et homéopolaires polarisables), des dérivés vinyliques, du butadiène et de l'isoprène avec leur dérivés, de l'acétylène ainsi que de quelques autres substances.

Inż. J. KOSOWSKI

Zagadnienie nawożenia borem

(Referat zbiorczy)

Le bore comme agent d' engrais.

Do niedawna zainteresowanie rolnictwa i producentów nawozów sztucznych skupiało się na takich pierwiastkach jak: N, P, K, Ca, Mg i innych, mających w dużej skali znaczenie dla życia roślin, a pośrednio dla gospodarki biologicznej człowieka. Obecnie to zainteresowanie zwraca się ku grupie innych pierwiastków więc: B, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Br, J i inn. Ilości, w których te pierwiast-

ki występują w glebie i kolejno w roślinach, organizmach zwierzęcych i organizmie człowieka, są bardzo małe. Jeżeli waga ciała człowieka stanowi 100%, to ilości tych pierwiastków w jego organizmie będą wahały się od 10^{-5} do 10^{-2}%. Według danych Terlikowskiego i Nowickiego (r. 1932) zawartość B w glebie waha się od 10 do 14 mg na 1 kg s. m. gleby. Maksimow znalazł u nas 2,3 do 6,4 mg B, Musierowicz 5,8 do 33,1 mg. Wg Goldschmidta i Petersa B_2O_3 w popiele roślin wynosi 0,01—1%. Wysoki stopień rozcieńczenia posłużył do utworzenia zbiorowej nazwy tych pierwiastków: mikroelementy.

Pierwiastki te są rozsiane w całym organizmie. Według E. W. Bobko w gałce ocznej znajduje się Ba, w gruczole tarczykowym J, w gruczołach płciowych Zn, w przysadce mózgowej Br, w trzustce Co i Ni. Już to rozmieszczenie każe się domyślać ich ważnej roli biologicznej. W roślinnych organizmach Mn związany jest z fermentami utlenienia, Cu — z fermentami oddechania. B zaś gromadzi się w słupkach.

Tak jak i makroelementy pierwiastki te są z gleb wyczerpywane w okresie zbioru, czyli ich rozcieńczenie systematycznie wzrasta.

Liczne prace badawcze są zgodne co do tego, że mikroelementy nie są, ani dla biologii roślin, ani dla biologii wyższych organizmów, bez znaczenia; wręcz przeciwnie ich rolę np. w życiu roślin da się porównać (chociaż nie identyfikować) z rolą katalizatorów w procesach chemicznych. Małe, mianowicie, ilości wywołują bardzo znaczne efekty. Według Bortelsa można urodzaj pleśniaków powiększyć sześćdziesięciokrotnie przez dodatek do pożywki po 10^{-4}% żelaza, miedzi i cynku. Ubytek stały tych elementów musi odbijać się niekorzystnie na biologii roślin. Stwierdzono wielokrotnie, że szereg chorób roślin użytkownych miał swoje źródło w niedostatku określonych mikroelementów. Brak żelaza wywołuje zupełne odbarwienie liści, brak Mn i S silną chlorozę, brak B obniża zawartość chlorofilu, tak samo jak brak Mg i N. Te braki odbijają się pośrednio na organizmie człowieka i jego funkcjach życiowych. Mn, Fe i Cu są potrzebne hemoglobinie bez Zn zwierzęta wymierają.

To wszystko stawia przed człowiekiem poważne zadanie zorganizowania obiegu mikroelementów. Jeżeli chodzi o zagadnienie ilości, jest ono w dziedzinie mikroelementów o wiele delikatniejszej natury niż przy makroelementach. Obowiązuje tu bardzo rygorystycznie prawo optimum. Wzmaganie dawek ponad optimum nie tylko nie poprawia urodzaju, ale przeciwnie obniża go, a to na skutek toksycznego działania, które występuje po przekroczeniu określonego stężenia.

Rola biologiczna mikroelementów jest dość złożona i nie możnaby jej przez proste porównanie z działaniem katalizatora ani należycie wyjaśnić, ani wyczerpać. Mikroelementy działają nie tylko jako aktywatory różnych fermentów jak: katalazy, peroksydazy, laktazy, amylazy, lipazy i in., ale stanowią one też nieodzowny składnik fermentu, a poza tym mają wpływ na fizyko-chemiczne własności plazmy, a więc na napięcie powierzchniowe, dyfuzję, osmozę pęcznienie i wiotczenie koloidów, na wiskozę, koagulację, adsorpcję i kataforezę i in., co z kolei ma wpływ na wymianę składników. Nie zatrzymując się nad znaczeniem innych mikroelementów, poświęćmy tu uwagę jednemu z najważniejszych z nich, a mianowicie borowi.

Kwas borowy tworzy wewnątrz komórek roślin związki-kompleksy z cukrem, zmieniając własności tego energetycznego surowca, a poza tym ma wpływ na utlenianie, gospodarkę węglowodanów i syntezę białek. Sprowadzenie działania kwasu borowego w organizmie rośliny do działania antyseptycznego byłoby, oczywiście bardzo grubym uproszczeniem. Przez poprawienie warunków biologicznych rośliny zapobiega bor temu, by bakterie, żyjące z rośliną w symbiozie, przeszły na pasożytowanie; oto jak możnaby ująć antyinfekcyjne działanie boru. Ale w tym sensie antyinfekcyjnie działa też normalne pożywienie.

Zapotrzebowanie roślin na bor zależne jest w pewnym stopniu od takich czynników jak temperatura i p_H. Im temperatura niższa, tym później występują objawy braku boru. W klimacie gorętszym rośliny odczuwają brak boru dotkliwiej, niż w klimacie chłodniejszym. Znaczenie boru dla roślin w związku z p_H występuje szczególnie wyraźnie przy wapnowaniu gleb. Według Pejwo przewapnowanie gleby uruchamia w sposób nagły, zahamowany nadmiarem kwasowości, rozwój pewnych mikrobiologicznych procesów. Pod działaniem nadmiaru wapna α-humiany przechodzą w humiany wapnia, co pociąga za sobą zanik utleniającego działania w glebie, a wytwarza warunki dogodne dla rozwoju anaerobów. Nadmiar jonów Ca z węglanu wapnia dociera w głąb organizmu rośliny i wywołuje zachwianie równowagi między wapniem a potasem, a także między wapniem a borem. W następstwie tego spada proces syntezy węglowodanów, a anaeroby przyswajające azot powietrza przechodzą od symbiozy do pasożytnictwa, wywołując degenerację rośliny.

Jeżeli w takich warunkach wprowadzimy z zewnątrz odpowiednią dozę boru, i bor dostanie się do rośliny, zmniejszy on wędrówkę jonów wapnia w głąb jej organizmu i zwiększy funkcję syntezy. a także ruch węglowodanów. Również aktywność mikrobiologiczna aerobowych bakterii zostanie zwiększona, a tym samym i utleniające procesy,

co z kolei przytłumi rozwój aerobów i bakteriozę. Proces przechodzenia aerobów od symbiozy do pasożytnictwa uzasadnia się tym, że rozwój brodawek korzeniowych jest w braku boru zahamowany, elementy komunikacji od brodawek korzeniowych do korzenia są upośledzone i bakterie znajdujące się w brodawkach, nie otrzymując dostatecznego pożywienia węglowodanowego, nie mają dostatecznych warunków dla swojej pracy, polegającej na syntezowaniu związków azotowych; wydajność ich produkcji maleje. Na domiar w braku normalnego pożywienia podtrzymują one swoją egzystencję przez żywienie się protoplazmą; następuje zniekształcenie symbiozy. Reasumując powiemy, że bor kompensuje ujemne działanie nadmiaru wapnia. Ponieważ wapnowanie gleby jest koniecznością z osobnych względów, dlatego nie można poprawić sytuacji roślin przez proste zaniechanie wapnowania lub niedostateczne wapnowanie. Poza tym działanie boru nie ogranicza się jedynie do kompensowania złych skutków nadmiernego wapnowania.

Mikroelementy mają wpływ regulujący ruch i rozmieszczenie makroelementów. Prace Szkolnika wskazały na fakt zmniejszenia koncentracji jonów PO'''_4, NO'_3 i Ca'', a zwiększenia K' pod wpływem borowania. Według Mazgajewej bor skierowuje fosfór z łodyg ku liściom. Także Mg i Ca zostają skierowywane do biologicznie najbardziej aktywnych części rośliny a mianowicie: Mg do miejsc, gdzie następuje jego połączenie z chlorofilem, Ca zaś tam, gdzie następuje rozkład kwasu szczawiowego, a to celem związania produktów tego rozkładu. Stwierdzono, że sam bor gromadzi się głównie w liściach, znacznie mniej w łodydze i korzeniach. Bieg boru jest prawdopodobnie taki: z korzeni w postaci bardzo ruchliwego związku nieorganicznego (a więc zapewne H_3BO_3) dociera on do liści. Tu traci swoją ruchliwość, przechodząc z cukrami w kompleksy organomineralne. I tu zaczyna się jego rola w związku z syntetyzującą funkcją liścia. Obok Mn, Cu, Zn, B ma duży wpływ na koncentrację chlorofilu. Bez boru pojawia się chloroza liści. Ilość chlorofilu po ustaniu zasilania borem spada wielokrotnie. Stwierdzono wpływ boru na generatywne (reproduktywne) organa roślin; przyśpiesza on butonizację roślin. Według Górskiego (1932) boby na piaskowych kulturach bez boru nie dawały ziaren. Bor wpływa głównie na urodzaj nasion.

Rośliny pozbawione boru dają kwiaty, które osypują się bezpłodnie. Bor działa tu jakby w roli nieorganicznego hormonu. Jeżeli chodzi o efekty rolne, statystyka naukowa dostarcza nam pewnej ilości liczb, dowodzących bardzo ważkiej roli boru w sprawie urodzaju. Szczególnie interesującym jest działanie boru na rozwój buraka cukrowego. W latach 1931-32 Brandenburg zajmował się zagadnieniem zwalczania suchej zgnilizny korzeni buraka cukrowego. Stwierdził on przy tym, że przyczyna tej choroby leży w niedostatku boru. Dodawanie boru z miejsca leczy burak cukrowy. Poza tym bor podnosi cukrowość buraka. Doza do 6 kg boru na 1 ha daje w efekcie wzrost cukrowości o najmniej 1%. Kaufman (1934) dawką 20 kg H_3BO_3 na 1 ha zwiększył ilość otrzymanego cukru o 43,4%. Gerlach (1935) obniżył zachorowania buraka z 70 do 0,1% przez dozowanie boru. W Związku Radzieckim w r. 1936 osiągnięto w okolicach Winnicy na Ukrainie rekordowy zbiór 1129 i 1170 cetnarów buraka cukrowego z hektara, dzięki postępowi jakim okazało się zastosowanie boru. W r. 1934 sowieckie doświadczenia wykazały, że cukrowość 11,2% bez boru może podnieść się dzięki borowaniu na 18,8%. Bardzo dobre wyniki otrzymano na buraku pastewnym. Efekty z lnem przedstawiają się następująco:

W cetnarach na hektar.

	słoma	nasiona
bez boru	5,08	0,81
3 kg boraksu	13,86	2,75

Na koniczynie stwierdzono w wyniku borowania wzrost plonu o 32,5%. Borowanie pod kartofle dało wzrost bulw o 20,3%; dawka wynosiła 0,3 mg B/1 kg gleby. Również warzywnictwo i sadownictwo może zwiększyć swoje efekty przez zastosowanie boru.

W warzywnictwie i sadownictwie bowiem bor odgrywa nie tylko rolę czynnika zwiększającego plony, lecz również wpływa wybitnie na jakość uprawianych warzyw i niektórych owoców. Przy braku boru występuje pogorszenie się jakości i wartości handlowej warzyw i roślin okopowych, np. korzenie selerów brunatnieją, sałata przy braku boru miewa na liściach ciemne plamy oraz występuje żółknienie liści, u kalafiorów daje się zauważyć rozszczepienie rdzenia kłębu i brunatnienie róży.

Według amerykańskiego badacza Dearborna niedostateczna ilość boru w glebie spowodowała w różnych doświadczeniach polowych zdyskwalifikowanie od 37 do 73% całego plonu kalafiorów jako towaru handlowego. Po dodaniu boru do tych gleb około 90% wyprodukowanych kalafiorów nadawało się na rynek amerykański. Bardzo wrażliwe na brak boru są pomidory. Wszelkie rodzaje t. zw. kapustnych oraz rośliny okopowe, jak buraki, marchew, rzepa itp. reagują również wyraźnie na brak boru w glebie. Objawy braku boru występują szczególnie silnie na glebach alkalicznych oraz na świeżo wapnowanych.

Z drzew owocowych brak boru daje się szczególnie zauważyć u jabłoni, a objawia się m. in. skorkowaceniem miąższu owocu. Jeśli chodzi

o kultury rolnicze, to rośliny uprawne na ogół mają różne wymagania co do zawartości boru w glebie. Najmniej potrzebują go zboża (poza kukurydzą), daleko więcej rośliny motylkowe oraz rośliny przemysłowe, a wśród nich szczególnie mak.

Wiadomość ta jest w naszych warunkach szczególnie ważna, gdyż w 6-letnim planie produkcji dla rolnictwa przewiduje się zmniejszenie obszaru uprawy niektórych zbóż zwłaszcza żyta, a przestawienie się raczej na produkcję roślin przemysłowych i motylkowych, które po zaspokojeniu potrzeb rynku wewnętrznego, zawsze chętniej znajdą nabywców zagranicą, niż np. żyto, które eksportowaliśmy już przed wojną na warunkach słabo opłacalnych, lub wręcz deficytowych.

Niezależnie od tego, wobec konieczności uintensywnienia nawożenia wapnem z uwagi na zakwaszenie znacznego odsetka naszych gleb, sprawa boru w naszych warunkach rolniczych, a nawet w silniejszym jeszcze stopniu dla warzywnictwa będzie w niedługim czasie wysoce aktualna i dlatego już dzisiaj należy ją sygnalizować. Wszyscy prawie badacze wysuwają bowiem antagonizm boru do wapnia. Sprawa ta wymaga jeszcze dalszego wyjaśnienia, niemniej jednak wydaje się być pewne, że gleby świeżo wapnowane oraz gleby alkaliczne wymagają nawożenia borem.

Rosja a także kraje anglosaskie poświęcają sprawie boru dużo uwagi. W krajach anglosaskich dodawanie boru do nawozów, czy też oddzielne stosowanie boru jest dzisiaj już prawie regułą. U nas przed wojną zapoczątkowano dodawanie boru do niektórych nawozów i to na życzenie plantatorów buraka cukrowego, gdyż t. zw. sucha zgnilizna korzenia buraka, która może znacznie obniżyć plon a ponadto cukrowość buraka, zaczęła się już rozpowszechniać.

Bor dodawano do soli potasowych i superfosfatu, a w nawozach azotowych do saletry sodowej. W roku bieżącym zapoczątkowano przy niektórych katedrach chemii rolnej, oraz w niektórych zakładach badawczych doświadczenia nawozowe z działaniem boru. Doświadczenia te w przyszłym roku przeniesione zostaną w warunki uprawy polowej. Dzisiaj już można powiedzieć, że doświadczenia tegoroczne całkowicie potwierdzają obserwacje badaczy zagranicznych.

Jeżeli chodzi o formy w jakich należałoby wprowadzać bor, może to być postać czysta kwasu borowego, względnie boraksu a jeszcze lepiej odpadków przemysłowych z produkcji tych substancji. Niemcy bezpośrednio przed wojną rozpoczęły produkcję borosuperfosfatu i nawozu Bor-Am-Sup-Ka o składzie następującym: Borosuperfosfat - boraksu 5%, P_2O_5 rozpuszcz. 17—18%; Bor-Am-Sup-Ka — boraksu 2,5%, NH_3 6%, P_2O_5 rozpuszcz. 8%, K_2O 12%. W Związku Radzieckim w próbach stosowano glinkę, zawierającą bor i aszarytowy minerał (oba surowce z bogatych w bor okolic Inderskiego jeziora), a poza tym datolit i turmalin.

Według prywatnych informacji uzyskanych od naszych geologów, w Polsce nie mamy występowania boru choćby gdziekolwiek w postaci wprysnięć jego związków. Może należałoby jednak zająć się jeszcze poszukiwaniami turmalinów i skalkulować ich wydobycie. Turmalin po przeróbce nadawałby się do nawożenia. Możliwym jest również pójście po linii importu np. z Jugosławii lub Italii. W każdym bądź razie sprawa boru dla celów nawozowych jest sprawą aktualną.

LITERATURA.

1. M. J. Szkolnik — Rol i znaczenje bora w żyzni rastienij; 2) M. B. Katałymow — Bornyje udobrenija — Żurn. Chim. Prom. 1938 r., str. 40 i nast.; 3) Uchwały konferencji: N. J. U. J. F. — Żurn. Chim. Prom. 1938 r. str. 33 i nast.; 4) Fritz Scheffer, Agrikulturchemie — Spurenelemente 78.

RESUME

Description des fonctions biologiques du bore dans les plantes et de son rôle dans les divers domaines de l'agri- et de l'horticulture.

PRZEGLĄD LITERATURY

BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY

O szkodliwości smół, paków i parafin. P. Bouyeure, Chimie et Industrie **59**, 87 (1948).

Smoły, paki i parafiny są mieszaninami związków organicznych, które mogą wywoływać obrażenia cielesne aż do raka włącznie. Jadowitość tych mieszanin jest jednak różna, zależnie od pochodzenia i sposobu produkcji, stąd pewna rozbieżność poglądów na ich szkodliwe działanie na organizm. Smoła pochodząca z destylacji drewna, nigdy nie wywołuje schorzeń rakowych, natomiast wypadki raka wywołane działaniem smoły węglowej są bardzo liczne. Smoła węglowa ma różne działanie patologiczne, zależnie od temperatury destylacji; smoły z gazowni i koksowni są daleko bardziej jadowite niż produkt destylacji tych smół: pak. Ze swej strony znów pak ze smoły węglowej działa daleko silniej niż pak z ropy naftowej.

Smoła węglowa. Działanie rakotwórcze smoły węglowej jest znane i łatwe do reprodukowania, stąd też usilne badania w celu wyodrębnienia z niej związków będących tego przyczyną. Usiłowania te pozostawały przez czas dłuższy bez rezultatów, stwierdzono tylko, że najbardziej szkodliwe są frakcje wrzące pomiędzy

250—300°, co potwierdza względnie słabszą rakotwórczość paku.

Według ostatnich badań bardzo silne działanie rakotwórcze mają pochodne 1,2-benzantracenu, 3,4-benzopyrenu (ten ostatni związek znajduje się w smole węglowej) i 1, 2, 3, 6-dwubenzoantracenu. Związki te wywołują raka nawet stosowane w bardzo małych ilościach. Wyniki tych badań były podstawą do stworzenia teorii patogenezy raka, według której rak tworzy się wtedy, kiedy organizm sam wymienione związki produkuje.

Przypadki schorzeń wywołanych działaniem smoły mogą być też wynikiem działania fenolu, krezolu i pirydyny i nosić charakter oparzeń. Nie należy też zapominać, że pary ogrzewanej smoły są bardzo trujące, z powodu zawartości w nich związków cyjanowych, jak również i z tego powodu, że wszystkie związki aromatyczne wykazują pewną toksyczność. Niebezpieczeństwo zatrucia się parami smoły istnieje wszędzie tam, gdzie ma się do czynienia z gorącą smołą, a więc przy wszelkiego rodzaju smołowaniach ochronnych. Lepiej więc do tego celu używać paku odpowiednio zmiękczonego przez dodatki plastyfikacyjne.

Ogólnie rzecz biorąc, smołę surową należy uważać za produkt szkodliwy i niebezpieczny dla organizmu.

P a k. Pak jest produktem destylacji smoły. Z tego co wyżej powiedziano wynika, że im dalej posunięta jest ta destylacja, tym mniej silne jest szkodliwe działanie paku na organizm. Pak ze smoły węglowej jest o wiele bardziej szkodliwy niż pak z ropy naftowej. Pochodzi to stąd, że paki węglowe są na ogół miękkie, są za tym produktem destylacji mniej daleko posuniętej niż twarde paki z ropy naftowej. Zastosowanie twardych paków z ropy naftowej przedstawia pewne trudności, jednakże ich rozwiązanie, pozwoliłoby na zupełne zlikwidowanie patologii paku.

Szkodliwe działanie paku na organizm może być trojakiego rodzaju: 1) podrażnienia wywołane przez pył pakowy, szczególnie przy współdziałaniu światła słonecznego; występują wtedy, gdy kontakt paku ze skórą był dostatecznie długi; 2) przypadki schorzeń gruczołów łojowych, polegają na ograniczeniu wydzielania i w związku z tym tworzeniu się guzów i nowotworów; 3) przypadki skórne polegające na tworzeniu się wrzodów, zgrubień epidermy i czarnej pigmentacji. Obrażenia te mogą prowadzić do raka, który wytwarza się z reguły na zgrubieniach skóry. Powstaje on często w wielu miejscach jednocześnie i rozwija się chętnie na twarzy i międzykroczu. To ostatnie miejsce jest szczególnie wrażliwe, z powodu współdziałania tarcia przez ubranie, jak również wskutek ułatwionej transpiracji pyłu pakowego.

Przypadki zachorowań wywołanych przez pak, są prawie wyłącznie wywołane działaniem pyłu pakowego. Zapobieganie im polegałoby więc na: 1) stosowaniu paków twardych, destylowanych do wysokiej temperatury; 2) unikaniu przy pracy rozpraszania się pyłu pakowego; 3) zastosowaniu odpowiednich ubrań i innych właściwych sposobów ochrony przed pyłem.

P a r a f i n y. Parafina czysta jest zasadniczo ciałem obojętnym i nie wywierającym szkodliwego działania na organizm. Jednakże nazwę tę stosuje się często do różnych stałych produktów destylacji, zawierających nienasycone węglowodory ciężkie, w szczególności aromatyczne, mogące być przyczyną ciężkich obrażeń skóry.

Węglowodory te mają konsystencję podobną do konsystencji prawdziwych parafin; spotyka się je często przy oczyszczaniu aparatów destylacyjnych i rafinacyjnych, jako produkty czarne, lub intensywnie zabarwione. Mogą one być przyczyną ciężkich wypadków, to też w pracy z nimi należy zastosować również środki ostrożności. **(J. N.)**

Zatrucia cyjanamidem wapnia. A. J o r d i, Schweiz. med. Wschr. **77**, 805 (1947).

Cyjanamid wapnia, wdychany w większych ilościach, może spowodować objawy zatrucia, ujawniające się obrzękiem twarzy, złym samopoczuciem i podrażnieniem skóry. Po spożyciu nawet słabych napojów alkoholowych działanie wzmaga się trzydziestokrotnie, tak iż dawka śmiertelna wynosi tylko 0,35 g. Prawdopodobnie $CaCN_2$ reaguje z grupą SH cysteiny. Zatrucie trwa tak długo, aż cysteina nie zostanie zregenerowana. Objawy zatrucia można usunąć międzymięśniowym lub podskórnym zastrzykiem Cystein hydrochloric „Roche" lub „Siegfried".

Celem uniknięcia zatruć należy stosować następujące środki zapobiegawcze: 1) przygotowywać mieszanki nawozów, w skład których ma wchodzić $CaCN_2$, w pomieszczeniach zamkniętych; 2) unikać wysiewania nawozów pod wiatr; 3) używać długich butów i szczelnie przylegających ubrań, odkryte części skóry nacierać olejem lub wazeliną, po pracy natychmiast gruntownie zmyć wodą; 4) nie używać alkoholu bezpośrednio przed, w czasie i po pracy z tym nawozem. **(Inż. S. O.)**

Produkcja węgla aktywnego w zawiesinie gazowej. A. G o d e l, Chimie et Industrie **59** 437 (1948).

Tak zwane fizyczne metody aktywacji polegają jak wiadomo na przepuszczaniu gorącej pary wodnej lub CO_2 przez materiał uprzednio skarbonizowany. Metody te wymagają bardzo dobrego i równomiernego zetknięcia się gazu aktywującego z ciałem aktywowanym, przy czym musi być spełnionych szereg warunków, jak: 1) reakcja gazu aktywującego z ciałem aktywowanym musi przebiegać zawsze jednakowo; 2) każda cząsteczka ciała aktywowanego musi być uaktywniona w sposób jednakowy, a rdzeń każdej cząstki musi być uaktywniony w tym samym stopniu co jej warstwa zewnętrzna.

Urzeczywistnienie tych wymagań w praktyce jest bardzo trudne.

Wad tych nie ma nowa metoda aktywacji w zawiesinie gazowej. Istota jej, a więc przeprowadzenie reakcji chemicznych ciał w zawiesinie gazowej, jest znana od czasu wojny i znalazła zastosowanie w katalitycznym krakingu węglowodorów, w której to metodzie katalizator (tlenki glinu) znajduje się w zawiesinie w silnym strumieniu gorących par krakowanych węglowodorów.

Zastosowanie tej metody, zwanej fluidyzacją (autor artykułu używa terminu: fluidyfikacja), do produkcji węgla aktywnego polega na tym, że przez warstwę granulowanego ciała, które ma być aktywowane, więc np. węgla drzewnego lub torfu, umieszczonego w kilkudziesięciocentymetrowej warstwie na siatce metalowej, przepuszcza się silny strumień spalin wzbogaconych w parę wodną i tlen. Strumień tych gazów jest uregulowany tak, aby warstwę materiału utrzymać w zawieszeniu, bez porywania cząstek stałych na zewnątrz. Taka pseudopłynna warstwa ciała stałego, granulowanego, którego cząstki są w nieustannym ruchu i zderzają się ze sobą, ma własności bardzo zbliżone do prawdziwego płynu, a więc: układa się zawsze w poziomie i może być jak płyn przelewana po pochyłościach, lub też zwykłym przelewem, wykazuje zjawiska dyfuzji, sedymentacji, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego, tak jak to się dzieje w prawdziwych płynach (za pośrednictwem ruchu cząsteczek).

Korzyści wynikające z tych własności przy manipulacji pseudo-płynną masą są oczywiste.

Autor opisuje następnie prosty aparat do aktywacji ciał w zawiesinie gazowej w skali laboratoryjnej, oraz podaje schemat aparatury technicznej o wydajności 1500 kg. będącej w ruchu od około roku w Normandii. Aparatura ta, jak i sama metoda zostały opracowane przez Cie Industrielle de Procédés et d'Applications i jest przedmiotem zastrzeżeń patentowych.

Techniczna aparatura do produkcji węgla aktywnego w zawiesinie gazowej przedstawia piec murowany podzielony na trzy kondygnacje: na samym dole znajduje się palnik olejowy oraz doprowadzenie powietrza, pary wodnej i gazów obiegowych. Część ta zamknięta jest od góry sklepieniem zaopatrzonym w otwory, przez które przepływają aktywujące gazy. Górną część pieca przedzielają dwie, umieszczone poziomo w pewnych odstępach, siatki metalowe, zaopatrzone w przelewy w postaci rur. U góry pieca jest wylot gazów reakcyjnych.

Węgiel drzewny lub torf, o ziarnie 0,2—5 mm sypie się stale na górną siatkę; podmuch z dołu utrzymuje w zawieszeniu warstwę na tej siatce i podnosi jej poziom do przelewu, którym materiał spływa na dolną siatkę, skąd z kolei w ten sam sposób spływa do zasobników już gotowy produkt.

Doprowadzanie ciepła, przez spalanie oleju w odpowiednim palniku potrzebne jest tylko w pierwszym okresie pracy pieca, następnie palnik gasi się, a ciepło reakcji utrzymuje nadal temperaturę na potrzebnym poziomie. Gazy utrzymuje się w obiegu kołowym za pomocą wentylatora, doprowadzając do nich potrzebną ilość pary wodnej i powietrza.

Metoda ta jest podobno bardzo ekonomiczna, dostarcza wysokich gatunków węgla aktywnego i pozwala na zastosowanie jako surowca miałów, które w innych metodach nie mogą być wyzyskane.

W montażu znajduje się drugi większy, ulepszony i zautomatyzowany piec do produkcji węgla aktywnego tą metodą. **(J. N.)**

Sole potasowe na Uralu. L'Ind. Chim. 35, 34 (1948). W roku 1907 w czasie wierceń prowadzonych koło Solikamska znaleziono na głębokości 97 metrów „jakąś sól koloru żółtego z cienkimi prążkami czerwonymi". Analiza tej soli dokonana w 1910 roku, wykazała dużą zawartość potasu i małą ilość żelaza. Można było wówczas oczekiwać na podstawie tego odkrycia podjęcia produkcji soli potasowych, których dostawa stanowiła monopol Kali-Syndykatu. Analiza kontrolna wykonana w Petersburgu w pracowni kierowanej przez niemca Schamfhausena wykazała jednak bardzo nieznaczną zawartość potasu. Na podstawie tego wyniku zaniechano eksploatacji i dalszych studiów. Dopiero w roku 1925 inżynier górniczy P. Preobrażeński, znalazł nowe pokłady tejże różowawej soli. Badania i analizy zdemaskowały oszukaństwo Schamfhausena i wykazały, że okolice Solikamska zawierają złoża potasowe jedne z największych na świecie. Eksploatacja tych złóż prowadzona jest obecnie na dużą skalę. *A. J.*

Gazyfikacja podziemna. L'Ind. Chim. 35, 36 (1948). W Italii w jednej z kopalni Valdarno w Toskanii prowadzone są próby podziemnej gazyfikacji. Wyniki wypadają zadowalająco. Pozwoli to na eksploatację lignitu znajdującego się w Italii pod dostatkiem. Inne doświadczenia prowadzone są w kopalni Colle dell'Oro koło Terni. Doświadczenia te prowadzone w obecności zagranicznych inżynierów zyskały korzystną ocenę techników i przemysłowców. *A. J.*

GŁOSY CZYTELNIKÓW

Zużytkowanie żużli wielkopiecowych w rolnictwie.

Mało kto u nas zdaje sobie sprawę, że hałdy żużla wielkopiecowego, z uwagi na wysoką zawartość wapna mogą być wyzyskane dla kultury rolnej. Hałdy żużla wielkopiecowego oblicza się u nas na setki tysięcy ton. Zabierają one dziś jedynie miejsce hutom i stanowią przeszkodę w ruchu, podczas gdy mogłyby być wyzyskane na pożytek naszego rolnictwa.

Każdy zaś światły rolnik wie dobrze, jak wielkie jest znaczenie wapna dla roli. Potrzeba wapniowania jest bardzo duża. Wł. Karpiński podaje, że opady atmosferyczne wypłukują rocznie z 1 h ziemi ok. 500 kg CaO. Prof. Guttman twierdzi, że w Niemczech przedwojennych głód wapniowy sięgał 7,5 milionów ton rocznie. U nas ten głód nie jest mniejszy, jeżeli zważymy olbrzymie obszary gruntów zakwaszonych. O należytym zaspokojeniu głodu wapniowego u nas nie ma mowy.

Poprawienie sytuacji w tym względzie mogłoby nastąpić z chwilą uzyskania taniego środka wapniującego. Takim środkiem mógłby być żużel wielkopiecowy w stanie mielonym. Materiał ten zawiera ok. 35% CaO, obok innych składników, pożytecznych dla roli. Myśl używania żużla wielkopiecowego do wapniowania roli nie jest nowa. Po raz pierwszy powstała w St. Zjednoczonych A. P. w roku 1881. Z Ameryki przeszła do Europy. Badacze europejscy, przeprowadzając cały szereg odpowiednich badań, potwierdzili pochlebne referencje, które amerykanie wystawili żużlowi wielkopiecowemu, jako środkowi użyźniającemu rolę.

Wyniki tych badań dadzą się sprowadzić do następujących punktów:

1) Żużel wielkopiecowy wywiera na urodzaje wpływ albo taki sam albo też lepszy niż wapniak mielony.

2) Żużel wielkopiecowy wprowadza do roli substancje koloidalne; stosowany na ziemię piaszczystą, ma bezwzględną wyższość nad innymi środkami wapniującymi, ulepsza własności fizyczne roli i sprzyja utrzymaniu wilgoci, przez co powoduje polepszenie się warunków wegetacji: stosowany na ziemie ciężkie rozluźnia je.

3) Żużel wielkopiecowy posiada własności antyseptyczne — roślinom nadaje odporność na grzybki.

4) Żużel wielkopiecowy wykazuje nieco wolniejsze działanie neutralizujące w porównaniu z wapieniem mielonym, lecz to nie może mieć większego znaczenia praktycznego wobec tego, że rolę wapniuje się długo przed siewem i w tym razie żużel będzie miał dość czasu na przereagowanie z rolą.

5) Dodatnie działanie żużla wielkopiecowego na roślinność należy odnieść także na rachunek krzemionki koloidalnej, którą żużel wprowadza do roli, a która jest chętnie pochłaniana przez rośliny. Wzmożone pochłanianie krzemionki nie tylko nie powoduje większego zapotrzebowania na kwas fosforowy, ale sprzyja nawet oszczędniejszemu rozchodowaniu tegoż.

6) Żużel wielkopiecowy jest w stanie służyć roślinom swą krzemionką także w następnym roku po wysiewie i przez to wywierać wpływ dobroczynny na urodzaj.

7) Żużel wielkopiecowy nie zbija się w grudki i można go równomiernie rozsiać na roli, podczas gdy nie można tego samego powiedzieć o wapnie.

Doświadczenia prof. chemii rolniczej w Bonn H. Kalpenna nad uprawą owsa na ziemi błotnistej, a więc kwaśnej dały znakomite efekty.

W latach 1932—1933 na wniosek Związku Metalurgów Niemieckich przeprowadzono również w Niemczech doświadczenie z żużlem wielkopiecowym pod względem jego przydatności do użyźniania roli. Osiągnięto wyniki dodatnie.

Holenderski Koncern Nederlandsche Hoogowens en Staal Fabricken wypuścił na rynek środek wapniujący pod nazwą Silikalk, który jest żużlem wielkopiecowym mielonym. Materiał ten badał prof. Hudig z Wyższej Szkoły Gosp. Wiejskiego w Wageningen w Holandii. Na zasadzie doświadczeń przeprowadzonych w garnkach i na polu, a także badań rozpuszczalności w wodzie — Hudig stwierdził, że Silikalk daje lepsze rezultaty. niż inne środki wapniujące.

Silikalk znajdował się na rynku przed wojną od kilku lat i cieszył się wzrastającym powodzeniem. Jego skład chemiczny jest zbliżony do składu chem. żużla wielkopiecowego hut Górnego Śląska.

Skład żużla wielkopiecowego z byłej huty „Piłsudski" jest mniej więcej następujący: SiO_2 — 31 do 33%; Al_2O_3 — 16 do 18%; FeO — 1 do 1,5%; CaO — 33 do 35%; MgO — 8 do 15%; S — 1,14 do 1,20%; MnO — 1 do 2%; oraz nieco P_2O_5.

Nasz żużel może więc wnieść do gleby dostateczną ilość wapna „konsumpcyjnego", a jeśli chodzi o reagowanie z rolą — to MgO może z powodzeniem zastąpić wapno.

Sprawa wyzyskania żużla wielkopiecowego dla celów nawozowych była dość szeroko omawiana w naszych sferach przemysłowych w okresie przedwojennym. W szczególności poruszał ją inż. H. Latour, pracujący w swoim czasie w Hucie „Piłsudski" w obszernej pracy w Gazecie Rolniczej oraz w Polsce Zachodniej. Sprawę tę zaczęła realizować Wspólnota Interesów, zamierzając na jednej ze swych hut zainstalować specjalny młyn do mielenia żużla oraz powołać firmę do produkcji nowego typu nawozów wapniowych. Wojna przeszkodziła urzeczywistnieniu tego projektu. Obecnie, kiedy rolnictwo polskie domaga się od polskiego przemysłu jaknajwiększej liczby tanich nawozów sztucznych, należałoby znów naszym czynnikom miarodajnym przypomnieć ten projekt.

Inwestycje do eksploatacji żużla na cele nawozowe są stosunkowo niewielkie, a korzyści dla gospodarki narodowej mogą być duże.

Wyrażamy nadzieję, że nasz przemysł nawozów sztucznych projekt ten szczegółowo rozpatrzy.

Ludwik Gostyński.

N O W E K S I Ą Ż K I

Emil Godlewski. Pokarmy roślinne i sztuczne nawozy. Wyd. IV. Poznań 1948. Nakładem Wydawnictwa im. Tadeusza Kościuszki. Str. 96.

Mieliśmy sposobność omówić tę pożyteczną książeczkę z racji ukazania się jej poprzedniego wydania w 1946 r. Dziełko prof. Godlewskiego uzyskało wówczas aprobatę Min. Rolnictwa i R. R. jako lektura dla szkół rolniczych, zostało zalecone przez Dział Rolny Zarz. Centr. Państw. Nieruchomości Ziemskich pracownikom administracji majątków. Że wznowienie to było celowym, świadczy o tym wyczerpanie pierwszego powojennego nakładu w ciągu 2 lat niespełna.

Inżynierowie Władysław Plaskura i Stanisław Wein — **INSTALACJE WODOCIĄGOWE I GAZOWE** — w trzech częściach: I. Materiały i prace instalatora, II. Urządzenia wodociągowe, kanalizacyjne i sanitarne, III. Urządzenia gazowe. „Ognisko" Spółdzielnia Księgarska, Katowice.

Bezsprzecznie wielką zasługą autorów i wydawnictwa jest opracowanie tej książki na progu odbudowy kraju w taki sposób, że każdy, kto sobie zada trud oswojenia się z zawartymi w niej wiadomościami, może się stać wybitnym zawodowcem. Jest w niej wszystko: nauka o materiałach ze sposobem ich używania, budowa pojedynczych aparatów i przyborów z wyjaśnieniem ich zastosowania, budowa kompletnych, złożonych urządzeń, wszystko w oparciu o krajowe materiały i półfabrykaty, przy zastosowaniu norm i przepisów, w przystępnej formie wzbudzającej zainteresowanie każdego czytelnika.

Najcenniejszą zaletą książki są ustępy o stosunkowo rzadko w praktyce spotykanych instalacjach jak np. miedź i ołów, dezynfekcja ścieków, gaz wysokoprężny i inne, które naprawdę robią z książki — zgodnie z intencją autorów — „vademecum". Obfity materiał książki jest podany w łatwej formie, chociaż może zbyt telegraficznym stylem. Znajduje to jednak należyte usprawiedliwienie w jego rozległości, gdyż mimo szczupłych rozmiarów książki materiał został prawie wyczerpany.

Książka tej treści ukazała się po raz pierwszy w języku polskim na półkach księgarskich, ale od razu wysokiej klasy. Nie pominięto w niej rzeczy starych, równocześnie umieszczono najnowsze zdobycze np. doświadczalne obliczanie rur wodociągowych i kanalizacyjnych. Wartość książki podnosi jeszcze polska terminologia dla instalatorów — po raz pierwszy zastosowana w całości. Powstała ona równocześnie wszędzie, gdzie się mówi po polsku, — nie jest jeszcze ustalona, ani nie weszła w krew rzemieślników czy techników — ale już ma w omawianej książce podstawę, na której można przeprowadzić dyskusję, czy narzędzie nazwać „uszczelniacz", „dobijacz" (str. 111, część I.) czy „uszczelniak" „dobijak".

Możnaby zarzucić temu „podręcznikowi do nauki zawodu instalatora" zbyt wysoki poziom, przejawiający się używaniem wzorów chemicznych, greckiego alfabetu oraz wielkiej ilości liczbowych tablic — jednak zarzut ten byłby zbyt pochopnym. Zawód instalatora jest jednym z najmłodszych i pnie się coraz bardziej do góry. W zaraniu powstawania ograniczony tylko do komfortowych mieszkań dziś jest już nie do zastąpienia — teatr czy rzeźnia, szpital czy fabryka nie obejdzie się bez stałej współpracy zawodowego instalatora. Nic też dziwnego, że tak szeroki zasięg stosowania umiejętności zawodowej wymaga od instalatora wyższego poziomu przygotowawczych wiadomości w porównaniu z innymi zawodami.

Specjalnie ważny dla chemika dział rur miedzianych i ołowianych został potraktowany w dziale materiałów i ich zastosowania w sposób przystępny i dostatecznie obficie. Poza tym mimo niezajmującego dla chemika tytułu książka ta w wielu praktycznych wypadkach pomoże mu o własnych siłach uporać się z doprowadzeniem gazu czy wody i odprowadzeniem ścieków, a przynajmniej będzie mu pomocą przy nadzorze lub odbiorze robót wykonywanych przez instalatora. Nie jest to przypadkiem, że recenzja ta ukazuje się w naszym czasopiśmie, albowiem obaj autorzy są wytrawnymi fachowcami w dziedzinie budowy aparatów chemicznych.

S.

Tadeusz Miłobędzki

SZKOŁA ANALIZY JAKOŚCIOWEJ

Wydanie V. poprawione i gruntownie przerobione. Kraków 1948 r. Wydawnictwo: Wiedza — Zawód — Kultura Tadeusz Zapiór i Ska. Str. 402.

Podręcznik bardzo przystępny, składa się z 5-ciu części. Pierwsza, to wstęp teoretyczny wyjaśniający pojęcia: substancji chemicznej, rozpuszczalnika, roztworu, krystalizacji, dysocjacji elektrolitycznej, stężenia jonów wodorowych, indykatorów, zobojętnienia, hydrolizy, iloczynu rozpuszczalności, utlenienia i redukcji.

W drugiej części autor podaje sposoby systematycznego rozdzielania i wykrywania kationów. W trzeciej zawarte są metody wykrywania anionów wg Bunsena, który je dzieli na 7 grup analitycznych i wg. T. Miłobędzkiego.

Część czwarta podaje szczegółową identyfikację substancji chemicznych prostych i złożonych w jasno zestawionych tabelach, opracowanych przez śp. Zygmunta Szellera.

Piąta część zawiera opisy i sposoby wykrywania pierwiastków rzadkich, oraz metodę rozpoznawania pospolitych kationów na drodze mikrochemicznej i widmowej.

W tekście znajdują się 4 tablice: I, to układ periodyczny 96 pierwiastków. II-go podaje skrót systematyki analitycznej kationów a III-cia anionów.

W IV-tej tablicy autor zestawił kationy i aniony jako trudno rozpuszczalne sole.

Podręcznik ten powinien się znaleść we wszystkich laboratoriach, tak szkół wyższych jak też średnich, zawodowych oraz zakładów przemysłowych.

T. P.

K O M U N I K A T Y

V. ZJAZD CHEMIKÓW POLSKICH

V. Zjazd Chemików Polskich obradujący we Wrocławiu w dniach 5 — 8 września 1948 r wysłał do Obywatela Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej depeszę:

V. Zjazd Chemików zwołany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne do Wrocławia w czasie Wystawy Ziem Odzyskanych, obrazującej wielkie wysiłki i osiągnięcia robotnika, chłopa i inteligenta polskiego, pierwszy raz po strasznej wojnie, która wskutek barbarzyństwa niemieckiego zniszczyła warsztaty pracy chemicznej i wyrwała z naszych szeregów setki przewodników i towarzyszy pracy, składa na ręce Obywatela Prezydenta uroczyste przyrzeczenie nie szczędzenia sił w wytężonej pracy dla nauki i przemysłu chemicznego, które winne się stać potężną dźwignią w dążeniu do jak najszybszej odbudowy i rozbudowy Państwa Polskiego, a w szczególności Ziem Odzyskanych.

Na końcowym, plenarnym posiedzeniu Zjazdu została uchwalona następująca rezolucja:

Chemicy Polscy zebrani na V. Zjeździe we Wrocławiu ze wszystkich ośrodków uniwersyteckich i przemysłowych w Polsce w liczbie 800, podkreślając olbrzymie znaczenie badań chemicznych dla kultury narodowej oraz dla rozwoju przemysłowego i rolniczego kraju, wzywają wszystkich kolegów i towarzyszy pracy, by podwoili swe wysiłki:

Dla rozwoju nauki,

Dla przygotowania nowych pracowników i dokształcania fachowców.

Dla budowy i odbudowy Polski Ludowej, a w szczególności — dalszego zagospodarowania Ziem Odzyskanych po Odrę i Nysę.

o której przyjęciu został powiadomiony Obywatel Minister Oświaty depeszą.

V. Zjazd Chemików Polskich zwołany do Wrocławia przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, zawiadamiając o przyjętym w rezolucji postanowieniu zdwojenia pracy dla rozwoju badań naukowych i szkolenia młodego pokolenia pracowników, prosi Obywatela Ministra o stałą życzliwą opiekę i pomoc w tej pracy. Prezydium Zjazdu łącznie z Komisją Nauki i Nauczania prześle Obywatelowi Ministrowi sprawozdania ze swych uchwał w sprawie rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego na polu chemii.

oraz Obywatel Minister Przemysłu i Handlu depeszą:

V. Zjazd Chemików Polskich zwołany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne do Wrocławia, zawiadamiając o przyjętym w rezolucji postanowieniu zdwojenia wysiłków i pracy dla przygotowania pracowników i dla rozwoju przemysłu Chemicznego w Polsce a w szczególności na Ziemiach Odzyskanych — prosi Obywatela Ministra o dalszą stałą i życzliwą opiekę i pomoc w tej pracy.

Drugi Międzynarodowy Kongres Ochrony Plonów, (II-nd International Congress of Crop Protection)

odbędzie się 21—28. VII. 1949 r. w Londynie. Obradować będą Sekcje: I. Środków owadobójczych. II. Środków grzybobójczych. III. Regulatorów wzrostu roślin. IV. Toksykologii środków ochrony plonów. V. Sposobów stosowania. VI. Metod analitycznych i normalizacji. Zostaną wygłoszone referaty na posiedzeniach plenarnych.

Przewidziane jest zwiedzanie Stacji Badawczych oraz Laboratoriów Ochrony Roślin.

Karty na zgłoszenie uczestnictwa można otrzymać w Sekretariacie Zarządu Głównego i wszystkich Oddziałach Lokalnych Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Spis członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Oddział Śląsko-Dąbrowski

(Przyjęci do Stowarzyszenia dnia 26 sierpnia 1948 r. zgodnie z §§ 9 i 42).
(21 lista dodatkowa do L. 14/46).

Lp.	Nazwisko i Imię	Dyplom	Miejsce zatrudnienia i zamieszkania
432.	Gdynia Jerzy	mgr	zast. kier. Wydz. Plan. Zjedn. Przem. Nieorganicznego, Gliwice, zam. Katowice — Ligota, Huculska 5/3.
433.	Grabowiecki Zygmunt	abs. Wydz. Chem. Pol. Śląskiej	ref. Dz. Prod. C. Z. P. Chem. Gliwice, zam. Gliwice, Orzeszkowej 15.
434.	Kalusiński Tadeusz	inż. chem.	kier. Oddziału w C. Z. P. Chem., zam. Gliwice, Paderewskiego 5, m. 6.
435.	Kulawik Karol	inż. elektr.	kier. Biura Studiów w „Pekachem" Gliwice, zam. Gliwice, Piramowicza 2, m. 8.
436.	Śladek Andrzej	abs. Wydz. Chem. Pol. Śląskiej	wykładowca Gimn. Przem. Zakładów Chemicznych „Hajduki", zam. Chorzów I, Piastowska 19.

(Przyjęci do Stowarzyszenia dnia 7 października 1948 r. zgodnie z §§ 9 i 42
(22 lista dodatkowa do L. 14/46).

437.	Bełżecki Czesław	inż. chem.	kier. laboratorium, zam. Gliwice, ul. Kościuszki 23.
438.	Dubalski Tadeusz	inż. chem.	j. w. zam. Gliwice, Sowińskiego 1.
439.	Chromy Ludwik	dr chem.	dyr. techn. zam. w Gliwicach.
440.	Szymanis Jan	tech.-chem.	kier. Wydz. Plan., zam. Gliwice, ul. Częstochowska 4. m. 7.
441.	Ulak Franciszek	inż. chem.	dyr., zam. Gliwice, ul. Mickiewicza 69.
442.	Kuryłowicz Jerzy	stud. Pol. Śl.	ref. techn. w C. Z. P. Chem. Gliwice, zam. Gliwice, Powstańców 2.
443.	Lindeman Janusz	stud. Pol. Śl.	ref. w C. Z. P. Chem. Gliwice, zam. Gliwice, Wrocławska 11.

BIULETYN BIBLIOGRAFICZNY

Biblioteki Instytutu Chemicznego

Czytelnia i biblioteka Instytutu Chemicznego w Warszawie (ul. Łączności 8) są czynne od 9. do 15, w soboty od 9. do 13.

Czytelnia i biblioteka oddziału Instytutu Chemicznego w Gliwicach (ul. Sowińskiego 11) są czynne od 8,30 do 15,30, w soboty od 8.30 do 13,30.

Raporty Komisji Alianckich znajdują się w bibliotece Instytutu w Warszawie, do której należy się zwracać w sprawie ich przejrzenia, uzyskania odbitek itp. Zamówienia odbitek prac referowanych w wykazach literatury przyjmuje również biblioteka oddziału w Gliwicach.

Fotokopie są wykonywane w formatach:

a) z druków i materiałów formatów A 3 i większych — w formacie A 4;
cena odbitki jednej strony tekstu . . . . zł. 180.—

b) z druków i materiałów formatów A 4 i mniejszych — w formacie A 5;
cena odbitki jednej strony tekstu . . . . zł. 100.—

Na życzenie dostarczane są odbitki formatu A 6 (10 × 14 cm) w cenie zł. 50.— za jedną stronę tekstu.

WYKAZ LITERATURY Nr 7.

Czasopisma otrzymane do dnia 1. XI. 1948 r.

Skroty oznaczają: s — strony. r — rysunki. t — tablice. w — wykresy. Tytuły czasopism podano w ogólnie przyjętych skrótach.

I. Aparatura. Inżynieria chemiczna.

Termiczne rozdrabianie ciał topliwych. I. A. Pastac. L'Ind. Chim. 35, 24 (1948) S. 3. W pewnych przypadkach subtelne rozdrobnienie ciał stałych związane jest z kosztownymi procesami miażdżenia, mielenia, jak również połączone jest często z niebezpieczeństwem zapłomienienia

a nawet wybuchów. Sposób opisany przez autora pozwala na ominięcie tych trudności jeśli chodzi o rozdrabnianie ciał topliwych. Jest to metoda t. zw. dyspersji termicznej. Polega ona w zasadzie na tym, że substancję mającą być nośnikiem — podłożem ciała rozdrobnionego ogrzewa się do temperatury o 30—50° wyższej niż punkt topnienia ciała rozdrobnionego. Do tak ogrzanego sypkiego podłoża dodaje się mieszając substancję mającą być rozdrobnioną. Substancja ta topi się i w sposób szybki i doskonały rozdziela się wśród podłoża — nośnika. Autor omawia zjawiska związane z tą metodą, ekonomikę procesu, granice rozdrobnienia, zachowanie się cząstek rozdrobnionych, przykłady ciał mogących być użytymi jako nośniki — oraz przykłady zastosowania tej metody. *A. J.*

II. Chemia fizyczna i nieorganiczna.

Reakcja wodorku litowo-glinowego z połączeniami zawierającymi aktywny wodór. J. A. Krynitsky, J. E. Johnson, H. W. Carkart, J. Am. Chem. Soc. **70**, 486. (1948), S. 3, t. 1, r. 1. Oznaczenie ilości aktywnych atomów w różnych połączeniach organicznych przez działanie na eterowy roztwór $LiAlH_4$ w t. 0°. Porównanie wyników z analogicznymi reakcjami z odcz. Grignarda. *E. B.*

Kolorymetryczne oznaczenie Fe przy pomocy kw. 4-hydroksybifenyl-3-karboksylowego. J. H. Yoe, A. E. Harvey Jr. J. Am. Chem. Soc. **70**, 648 (1948), S. 6, t. 2, w. 4. Nowy odczynnik wrażliwy na 1 cz Fe, w 40 milionach cz roztworu. Daje w słabo kw. roztw. zawierających 40% alkoholu intensywne fioletowe zabarwnienie. Spektrofotometryczne wyznaczenie optymalnych warunków, wpływ innych aminów i kationów. *E. B.*

Potencjometryczne oznaczenie tlenu przy użyciu elektrody kroplowej. H. A. Laitinen. T. Higuchi, M. Czuha. J. Am. Chem. Soc. **70**, 561 (1948). S. 5, w. 4, r. 1. Szybka i prosta metoda oznaczania tlenu w gazach przez pomiar zmiany potencjału elektrody kroplowej względem elektrody Ag AgCl w roztworach KCl, wywołanej przepuszczaniem baniek gazu przez elektrolit. *E. B.*

Działanie wzajemne jonów i jonów dwubiegunowych. IV. Rozpuszczalność jodanu miedziowego w roztworach glicyny i alaniny. R. M. Keefer. J. Am. Chem. Soc. **70**. 476 (1948). S. 3, t. 3, w. 1. Pomiary rozpuszczalności i wyjaśnienie wyników powstawaniem jonów kompleksowych z Cu i aminokwasów. *E. B.*

Długotrwały Zr z rozpadu U_{235}. A. V. Grosse, E. T. Booth J. Am. Chem. Soc. **70**, 465 (1948). S. 2. w. 2. Otrzymanie dwu radioaktywnych izotopów Zr o ciężarach at. 97 i 95 i okresach półtrwania 17 godz. i 66 dni. *E. B.*

Struktura kryształów acetanilidu: zastosowanie spolaryzowanego promieniowania podczerwonego. C. Brown. D. Corbridge. Nature **162**, 72 (1948). S. 1, r. 1. Budowę kryształu określono rentgenograficznie, struktura jest rombowa. Skonstruowano model siatki dla próbnych obliczeń. Spolaryz. promieniowanie podczerw. pozwala zorientować się w kierunku wiązań poszcz. atomów, i względnego położenia pierścieni benzenowych. Obliczono spółrz. dla poszcz. atomów. *M. J.*

Utlenianie dwutlenku uranu (UO_2). Fr. Grenvöld. H. Haraldsen. Nature **162**, 69 (1948). S. 1, t. 2. Tlenek uranu UO_2 powyżej 120° C pochłania tlen. Za pomocą analizy prążków na rentgenogramie stwierdzono zmiany w siatce krystalograficznej. Pomiary eksper. gęstości zgadzają się z wyliczonymi. Otrzymano preparaty o różnym stopniu utlenienia: $UO_{2.34}$, $UO_{2.40}$, $UO_{2.43}$, $U_{0.88}$, $O_{2.12}$ — **bliski związku U_3O_8.** *M. J.*

Budowa kryształów tlenku uranu U_3O_8. Fr. Grenvöld. Nature **162**, 70 (1948). S. 1, t. 2. Linie widma rent. związku U_3O_8 wskazują na jego budowę rombową. Gęstość tego związku oznaczona piknometrycznie nie odpowiada wyliczonej teoret. dla związku o 3 atomach uranu. Podano położenie w siatce atomów uranu, obliczone z intensywności linii na rentgenogramie. *M. J.*

Struktura powierzchni startych. J. Dance, D. Norris. Nature **162**, 71 (1948). S. 1, r. 3, w. 1. Ze względu na znaczenie stanu powierzchni na zmęczenie metali przeprowadzono doświadczenia z szeregiem metali i stopów nad wpływem ścierania na twardość i mikrostrukturę warstw powierzchniowych i bliskich powierzchni. Przy starciu powierzchni stali chromomolibdenowej do 1,5 μ wgłąb, twardość wzrasta, następnie szybko maleje. „Mięknięcie" powierzchni bronzu powodowała rekrystalizacja, wynikająca z ciepła powstałego przy tarciu. Analog. rekrystalizacja zewn. warstw ma miejsce przy hartowaniu. *M. J.*

Wydzielanie wodoru z wodorotlenku żelazawego. Evans, Wanklyn. Nature **162**, 27 (1948). S. 1. Istnieje przekonanie, że wodorotlenek żelazawy w roztworze wodnym może rozkładać się wg równania $3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$. Schikorr stwierdził doświadczalnie, że rozkład ten zachodzi tylko wobec met. żelaza lub nadmiaru soli żelazawych. Autorzy artykułu powtórzyli doświadczenie Schikorra, lecz nie stwierdzili wydzielania wodoru. Stwierdzili je natomiast wtedy, gdy w roztworze znajdował się nadmiar siarczanu żelazawego, który otrzymano przez strącenie z roztworu zawierającego dodatek platyny koloid., sproszk. niklu i pewnych ich soli. *M. J.*

Spadek gęstości roztworu kopolimeru chlorku winylidenu. D. Jackson, W. Reid. Nature **162**, 29 (1948). S. 1, t. 1. Zmiany gęstości roztworu polimeru mieszanego (85% chlorku winylidenu, 13% chlorku winylu i 2% akrylonitrylu) w czterohydrofuranie należy tłumaczyć atakowaniem łańcucha przez nadtlenek czterohydrofuranu. Tlen z powietrza nie działa w ten sposób na kopolimer. *M. J.*

Zjawisko histerezy przy pęcznieniu żelów. W. Barkas Nature **162**, 32 (1948). S. 1, r. 1, t. 1. Zjawisko histerezy występuje we włóknach nat.: prężność pary przy danej zawartości wilgoci jest wyższa przy adsorpcji niż przy desorpcji. Tłumaczy się to ich własnościami plastycznymi. Jeśli między adsorpcją i desorpcją różnica ciśnienia hydrostat. wynosi Δp, to zmiana objętości $\Delta v = - v \Delta p/k$, gdzie k jest spółcz. masy. Podane są Δv dla różnych gat. włókien nat. Eksperymentalnie można wykazać plastyczność Δp dla drzewa. *M. J.*

Budynek kalorymetryczny dla badań ogrzewania domowego w Greenwich. (Fuel Research Station). A. Mankhouse. Nature **162**, 133 (1948). S. 1, r. 1. Opis urządzeń trzypiętrowego budynku przeznaczonego do badań nad węglem. Pokoje są tam kalorymetrami. *M. J.*

Własności i zastosowania ośrodków porowatych. H. Braidy. L'ind. Chim., 35, 1 (1948). S. 6. Obszerny wykład poprzedzony jest szczegółowym omówieniem istoty porowatości ciał. Materiał cyfrowy podaje granice wymiarów porów, oraz drobin poszczególnych ciał. W charakterystyce ciał porowatych autor rozważa: a) strukturę ciał porowatych, b) przekroje kanalików, z reguły nieregularne co narzuca pojęcie przeciętnej średnicy kanalików, c) liczbę

kanalików w danej objętości ciała porowatego, a zatem i ich globalną pojemność w danej objętości ciała porowatego, d) długość kanalików.

Z własnościami ciał porowatych z wymiarami kanalików wiążą się i z nich się wywodzą zjawiska wypływu cieczy zależne znów od lepkości, zjawiska dyfuzji, włoskowatości. Od liczby porów, a więc od stopnia porowatości od stopnia rozwinięcia powierzchni zależą zjawiska adsorpcji, tak często decydujące o aktywności katalitycznej ciał. Ciała porowate zwilżone elektrolitem stają się przewodnikami prądu elektrycznego. Znajdują zastosowanie jako diafragmy w elektrolizie i z tego punktu widzenia są również przedmiotem badań pod względem oporu elektrycznego. Zjawiska wypływu i lepkości znajdują ujęcie fizyko-matematyczne. Poznajemy zależności ich od temperatury i ciśnienia dla ciał ciekłych i gazowych ujęte w tablice i wzory matematyczne. *A. J.*

Zastosowanie metod graficznych do systematyzacji związków nieorganicznych. E. I. Achumow. Ż Obszcz. Chim. **18,** 545 (1948). S. 9, t. 2, r. 6. *E. T.*

Równowagi w systemie woda-chlorek potasu-bromek potasu-jodek potasu. A. K. Żdanow. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 554 (1948). S. 5, t. 4, r. 1. Otrzymano równania empiryczne dla zmian rozpuszczalności KCl w obecności KBr. Oznaczono rozpuszczalności przy 25° w systemach: a) H_2O - - KCl - KBr; b) H_2O - KCl - KBr - KJ. *E. T.*

Równowagi w systemie woda - chlorek potasu - jodek potasu. A. K. Żdanow i N. Kowalenko. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 559 (1948). S. 8, t. 7, r. 2. Oznaczono rozpuszczalności w systemie trójkładnikowym H_2O - KCl - KJ przy 0, 25, 50 i 75°. Otrzymano równania empiryczne dla rozpuszczalności KCl w obecności KJ. *E. T.*

System Na_2BeF_4 - H_2O. O. J. Worobjewa i A. W. Nowosełowa. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 567, (1948). S. 2, t. 2, r. 1. Zbadano politermę rozpuszczalności w systemie Na_2BeF_4 - H_2O. Oznaczono współczynnik van t'Hoffa "i" na podstawie danych krioskopowych. *E. T.*

Wpływ organicznych dodatków na krystalizację chlorowców metali alkalicznych. G. S. Koszurnikow, i W. A. Mokiewskij. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 569 (1948) S. 3, r. 2. *E. T.*

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego jako metoda analizy fizyko-chemicznej. IV. W. W. Udowenko i S. F. Babak. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 572 (1948). S. 7, t. 4, r. 2. Zbadano „ciężary cząsteczkowe" systemów: alkohol metylowy — anilina, alkohol metylowy — nitrobenzen, alkohol etylowy — anilina i alkohol etylowy — nitrobenzen. Zbadano diagramy ciężaru cząsteczkowego systemów posiadających składnik zasocjowany. *E. T.*

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego jako metoda analizy fizyko-chemicznej. V. W. W. Udowenko i S. F. Babak. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 579 (1948). S. 7, t. 4, r. 4. Zbadano „ciężary cząsteczkowe" systemów: alkohol etylowy - aceton, anilina - aceton, anilina - nitrobenzen i alkohol etylowy — kwas octowy. Wykazano, jak zmienia się postać diagramu ciężaru cząsteczkowego, gdy w systemie ma miejsce jednocześnie z rozpadem zasocjowanych cząsteczek wzajemne działanie składników. *E. T.*

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego jako metoda analizy fizyko-chemicznej. VI. W. W. Udowenko. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 586 (1948). S. 8, t. 4, r. 4. Zbadano „ciężary cząsteczkowe" systemów: chloral - alkohol metylowy, chloral - alkohol etylowy, chloral - alkohol izopropylowy i chloral - n -butylowy alkohol. Przedyskutowano diagramy „ciężaru cząsteczkowego" systemów o ostro wyrażonym działaniu wzajemnym składników. *E. T.*

Mechanizm procesu rozkładu termicznego soli kwasów karbonowych. V. Termiczny rozkład soli wapniowych kwasów karbonowych. E. M. Bamdas i M. M. Szemiakin. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 629 (1948). S. 8. Wykryto szereg faktów, które przemawiają za tym, że sole Ca kwasów karbonowych podobnie jak sole Ag i Cu, ulegają rozkładowi przede wszystkim na tlenek metalu i bezwodnik kwasu, które następnie ulegają dalszym wtórnym przemianom. W wypadku soli Ca najbardziej charakterystyczne są te reakcje, którym towarzyszy odszczepienie CO_2 i które prowadzą do powstania ketonów i węglowodorów. Przyczyną jest to, iż przejściowo powstający tlenek wapnia sprzyja właśnie odszczepienia CO_2. *E. T.*

Zagadnienie mechanizmu powstawania karbonylków metali. D. A. Pospiełów. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 610 (1948). S. 2. Przedstawiono hypotezę o tym, że w czasie działania tlenku węgla na metale otrzymuje się karbonylki poprzez pośrednie powstanie polimerycznych cząsteczek CO. *E. T.*

III. Chemia organiczna. Biochemia.

Studia fotochemiczne. XXXIX. Dalsze studium fluorescencji acetonu. R. E. Hunt, W. A. Noyes Jr. J. Am. Chem. Soc. **70,** 467 (1948). S. 9, w. 9. Pomiary fluorescencji w zależności od intensywności naświetlenia, ciśnienia, temperatury i dodatku tlenu. Dyskusja wyników i teorja mechanizmu zjawiska. *E. B.*

Cząstkowa molarna objętość kw. octowego w roztworach CH_3COONa i NaCl. H. E. Wirth. J. Am. Chem. Soc. **70,** 462 (1948). S. 3, t. 3, w. 2. Pomiary gęstości roztworów i ustalenie empirycznych równań na cząst. mol. obj. *E. B.*

Wpływ podstawienia fluoru na czynniki chemoterapeutyczne. I. Synteza niektórych F-zawierających środków leczniczych. H. L. Bradlow, C. A. Van der Werf. J. Am. Chem. Soc. **70,** 654 (1948). Jako przykłady podane są syntezy: 2-fluoro-6-chloro-9-(1-metyl-4-dietylaminobutyl) - aminoakrydyny, 3,3'-diamino-4,4'-difluoroarsenobenzenu, i kilku innych związków. *E. B.*

Reakcje siarczanu trójmetylsilylowego. L. H. Sommer. G. T. Kerr, F. C. Whitmore. J. Am. Chem. Soc. **70,** 445 (1948). S. 2. Ulepszona metoda otrzymywania $((CH_3)_3Si)_2SO_4$ i jego reakcje z HCl, NH_3, NaOH i BrMG-alkylami. *E. B.*

Wyosobnienie β-amyriny i kw. tłuszczowego o wysokim ciężarze mol. z Solidago leavenworthii, T. i G. R. C. Burrell, F. G. Houston. J. Am. Chem. Soc. **70,** 447 (1948). S. 1. *E. B.*

Niektóre półacetale chloralu z cyklicznymi alkoholami. W. T. Sumerford, F. M. Cronic. J. Am. Chem. Soc. **70,** 448 (1948). S. 1, t. 1. Otrzymanie w stanie czystym stałych półacetali z cykloheksanolem, p-metylcykloheksanolem, 1-etynylcykloheksanolem i 3, 3, 5-trimetyl-cykloheksanolem. *E. B.*

Studia w seriach santoninowych. III. Wprowadzenie N do cząsteczki desmotroposantoniny. Huang-Minlon, Shao-Chi Cheng. J. Am. Chem. Soc. **70**, 449 (1948). S. 3. Otrzymanie amino pochodnych przez redukcję nitropoch., otrzymanie aminokwasów i dyskusja budowy otrzymanych połączeń. *E. B.*

Aldehyd cynchoninowy i reaktywne połączenia metylenowe. A. P. Phillips. J. Am. Chem. Soc. **70**, 452 (1948). S. 3, t. 2. Kondensacje aldehydu z połączeniami zawierającymi aktywną grupę CH_2, jak np. kw. malonowy, jego estry i nitryl, kw. cyjanoctowy itp. i omówienie przebiegu reakcji i budowy powstałych połączeń.

E. B.

Mechanizm konwersji fenyloglioksalu na kw. migdałowy. W. v. E. Doering, T. I. Taylor, E. F. Schoenewaldt. J. Am. Chem. Soc. **70**, 455 (1948). S. 3. Użycie izotopów, węgla: C_{13} i wodoru D dla stwierdzenia mechanizmu reakcji.

E. B.

Konfiguracja i adsorpcja. Porównanie adsopcji cis i trans izomerów dwuchloroetylenu na węglu aktywnym. D. H. Volman, L. J. Andrews. J. Am. Chem. Soc. **70**, 457 (1948). S. 5, t. 3, w. 8. Wyznaczanie izoterm adsorpcji w 30°, 50°, 70° i 90°. Dyskusją wyników po porównaniu z teorją jednomolekularnej adsorpcji i wnioski co do możliwości rozdziału izomerów przez adsorpcję.

E. B.

Studium organicznych parachorów. IX. Addytywna natura strukturalnych jednostek w parachorach dwutrzeciorzędnych glikoli i chlorków. T. P. Johnston, O. B. Quayle. J. Am. Chem. Soc. **70**, 479 (1948). S. 4, t. 3. Opis syntezy wymienionych połączeń, w tym szeregu dotychczas nieznanych. Porównanie wyników pomiarów z obliczeniami na zasadzie addytywności.

E. B.

Kondensacja cykloheksanonu z nitrylami. H. A. Bruson, Z. Riener, T. Riener. J. Am. Chem. Soc. **70**, 483 (1948). S. 2. Opis przebiegu kondensacji w obecności $AlCl_3$, własności chemiczne otrzymanych połączeń i ustalenie ich budowy strukturalnej

E. B.

Nowa synteza krzemowych połączeń organicznych. E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore. J. Am. Chem. Soc. **70**, 484 (1948). S. 2, t. 1. Metoda otrzymywania alkyltrichlorosilanów, polegająca na kondensacji olefin o różnej budowie z $SiHCl_3$ przy użyciu nadtlenku dwuacetylu jako katalizatora albo przy naświetlaniu promieniami ultrafiołkowymi.

E. B.

Prężność pary, „gazu musztardowego" (β, β'-siarczku dwuchloroetylowego) dwufenyleteru i ich mieszanin. A. E. Bent, R. J. Francel. J. Am. Chem. Soc. **70**, 634 (1948). S. 4, t. 3, w. 2, r. 2. Pomiary prężności par metodą dynamiczną w t. 15—60°, wyznaczenie równań zależności prężności od temp. Dyskusja zgodności prężności mieszaniny z prawem Raoulta.

E. B.

Lotność i prężność pary 9 organicznych arsyn. C. E. Redemann, S. W. Chaikin, R. B. Fearing, D. Benedict. J. Am. Chem. Soc. **70**, 637 (1948). S. 2, t. 3. Pomiary metodą Regnault'a, podobnie jak w poprz. dwu pracach, w t. 0—60°, obliczenie ciepła parowania.

E. B.

Elektrolityczne efekty przy uwadnianiu izobutenu. F. G. Ciapetta, M. Kilpatrick. J. Am. Chem. Soc. **70**, 639 (1948). S. 7, t. 10, w. 3, r. 1. Pomiary szybkości łączenia się izobutenu z H_2O w roztworach kw.: HCl, $HClO_4$, p-toluenosulfonowego, CCl_3COOH, w zależności od stężenia i temp. Obliczenie stałych dysocjacji dla CCl_3COOH i $CHCl_2COOH$, przy założeniu, że reakcja uwadniania jest katalizowana przez jon wodorowy.

E. B.

Niektóre własności $Li_2Cr_2O_7$. W. H. Hartford, K. A. Lane. J. Am. Chem. Soc. **70**, 647 (1948). S. 2. Otrzymanie $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ z Li_2CO_3 i CrO_3 i jego zachowanie się przy ogrzewaniu, oznaczenie gęstości i rozpuszczalności. Gęstość i punkt zamarzania wodnych roztw. i rozpuszczalności w eterze, CCl_4 i alkoholu.

E. B.

Claisenowska kondensacja estrów metylowych. E. E. Royals J. Am. Chem. Soc. **70**, 489 (1948). S. 2, t. 2. Otrzymanie estrów typu acetooctowego działaniem CH_3ONa na estry metylowe i typu benzoilooctowego przy użyciu mieszaniny estrów alifatycznych i $C_6H_5COOCH_3$.

E. B.

Niektóre siarczki dialkylaminoalkylowe i etery pochodne chinoliny i akrydyny. R. O. Chinton, C. M. Suter. J. Am. Chem. Soc. **70**, 491 (1948). S. 4, t. 2. Synteza i własności szeregu pochodnych w których łańcuch aminowy przyłączony jest do pierścienia za pośrednictwem atomu O lub S. Porównanie z analogicznymi połączeniami z łańcuchem przyłączonym przez grupę NH.

E. B.

Cyklodehydrogenacja aromatyczna. VI. Synteza połączeń z tlenem w pierścieniu. M. Orchin'u. J. Am. Chem. Soc. **70**, 495 (1948). S. 3, w. 1. Ustalanie mechanizmu reakcji zachodzącej przy dehydrogenacji 2-(1-naftyl)-cykloheksanonu, przy której powstaje 1.9-benzoksanten.

E. B.

Otrzymanie niektórych przy 6 podstawionych 2-tiouracyli. M. Jackman, A. J. Bergman, S. Archer. J. Am. Chem. Soc. **70**, 497 (1948). S. 3, t. 2. Metody syntezy i opis 10 nowych β-ketoestrów. Otrzymanie postawionych tiouracyli przez kondensację β-ketoestrów z tiomocznikiem i opis 12 nowych pochodnych.

E. B.

Synteza niektórych przy 6 podstawionych 2-tiouracyli. W. H. Miller, A. M. Dessert, G. W. Anderson. J. Am. Chem. Soc. **70**, 500 (1948). S. 3, t. 2. Synteza 12 nowych pochodnych (z tego 2 podane w poprzedzającej pracy).

E. B.

Alkylacja podstawionych estrów malonowych i cyjanooctowych 2-dimetylaminometylpirolem. Proponowana synteza β-2-piroloalaniny. W. Herz, K. Dittmer, S. J. Cristol. J. Am. Chem. Soc. **70**, 504 (1948). S. 4. Opis wyników alkylacji i budowy otrzymanych połączeń. Hydroliza dwu z nich daje β-2-piroloalaninę, której jednak w stanie czystym nie udało się wydzielić.

E. B.

Syntetyczne estrogeny. I. 3,4-bis-(m-metyl-p-hydroksyfenyl)-2,4-heksadien, 3,4-bis-(m-metyl-p-hydroksyfenyl)-heksan i niektóre ich estry organiczne. V. Niederl, C. A. Siconolfi, A. Bloom, C. T. Van Meter. J. Am. Chem. Soc. **70**, 508 (1948). S. 4, t. 2. Przebieg syntezy wychodzącej z propionianu o-krezylowego i własności 9 estrów.

E. B.

Kwasy steroidowe i produkty ich przemian. I. Estry tiolowe. R. H. Levin, A. V. Mc. Intosh Jr. G. B. Spero, D. E. Rayman. E. M. Meincer. J. Am. Chem. Soc. **70**, 511 (1948). S. 3, t. 1. Synteza i własności estrów otrzymanych z merkaptanów i kwasów jak dezoksycholowy, litocholowy i różnych kw. choleinowych.

E. B.

Chemiczne przemiany aminozwiązków i cukrów. III. Konwersja Dl-glukozy na 5-(hydroksymetyl)-2-furaldehyd. M. L. Wolfram, R. D. Schnetz, L. F. Cavalieri. J. Am. Chem. Soc. **70**, 514 (1948). S. 3, w. 5. Badanie mechanizmu przemiany glukozy ogrzewanej w roztw. wodnym bez HCl i z różnymi dodatkami HCl, przy pomocy ultrafiołkowego widma absorbcyjnego. Wnioski co do budowy połączeń pośrednich.

E. B.

Rola 5-(hydroksymetyl)-furfuralu w zabarwieniu roztw. cukru. Bhagat Singh, G. R. Dean, S. M. Cantor J. Am. Chem. Soc. **70**, 517 (1948). S. 5, t. 7, w. 8. Badanie hydrolizy skrobi kukurydzianej przy pomocy ultrafiołkowego widma absorbcyjnego i stwierdzenie, że występowanie subst. zabarwionych poprzedza utworzenie hydroksymetylfuralu. Dyskusja mechanizmu reakcji i znaczenie furfurali dla tworzenia związków zabarwionych.

E. B.

Otwarto — łańcuchowe cukry. Ultrafiołkowa absorpcja d-glukozy i l-arabinozy w kwaśnych roztworach. E. Pascu, L. A. Hiller Jr. J. Am. Chem. Soc. **70**, 523 (1948). S. 4, w. 4. W roztworach kwasowych, zwłaszcza w stęż. wysokoprocentowym HCl cukry wykazują silniejsze skręcanie pł. światła spolaryzowanego i zmienione widmo absorpcynej. Pomiary zmiany widma w czasie i wnioski co do zmiany budowy cząsteczek.

E. B.

Otrzymanie $\varkappa$-karbalkoksyalkyl metakrylanów przez pyrolizę odpowiednich α-acetoksyizomaślanów. E. Mr. Filachione, M. L. Fein J. H. Lenel. C. H. Fisher. J. Am. Chem. Soc. **70**, 526 (1948). S. 3, t. 3. Synteza i własności kilku estrów α-acetoksyizomasłowych. Przebieg pyrolizy w t. 450° i własności otrzymanych metakrylanów.

E. B.

Wyższe węglowodory. V. Alkyl-antraceny i alkylfenantreny. R. W. Schiessler, A. W. Rytina, F. C. Whitmore. J. Am. Chem. Soc. **70**, 529 (1948). S. 2, t. 1. Opis syntezy trzech węglowodorów i ich własności fizyczne, jak również własności fizyczne połączeń otrzymanych przez całkowitą redukcję wodorem tych węglowodorów.

E. B.

Reakcja metylcyklopentanu z propenem w obecności $AlBr_3$. HBr. H. Pines, V. N. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc. **70**, 531 (1948). S. 2. W reakcji przeprowadzonej w -42° około 50% przereagowuje dając alkylcykloheksany.

E. B.

Studia w seriach terpenowych. VIII. Wpływ katalizatora, rozpuszczalnika i temperatury na dehydrogenację pinanu i p-mentanu. H. Pines, R. C. Olberg, V. N. Ipatieff. J. Am. Chem. Soc. **70**, 533 (1948). S. 5, t. 5 Badanie czynników wpływających na rozszczepienie wiązań 4-członowego pierścienia pinanu. Identyfikacja otrzymanych połączeń pozwala na stwierdzenie, które z wiązań uległo przerwaniu.

E. B

Kopolimeryzacja. IV. Ważność równania trójpolimerowego dla systemów: styren — chlorek winylu — akrylan metylowy i styren-chlorek winylu-akrylonitryl. E. C. Chapin G. E. Ham, R. G. Fordyce. J. Am. Chem. Soc. **70**, 538 (1948). S. 5, t. 4, w. 4. Wyznaczenie krzywych zawartości polimeru w stosunku do jednego z monomerów, dla różnych rodzajów polimeryzacji (w roztw., w emulsji i w masie). Porównanie wyników doświadczalnych z obliczeniami według równania ułożonego uprzednio przez innych badaczy.

E. B.

Analgetyki. II. Nowa synteza aminoftalidylalkanów. G. E. Ullyot. H. W. Taylor Jr. N. Dawson. J. Am. Chem. Soc. **70**, 542 (1948). S. 3. t. 1. w. 2. Synteza pochodnej etylowej i propylowej z bezw. ftalowego i alkydku kadmowego. Otrzymuje się tylko jeden z izomerów optycznych.

E. B.

Gorzki składnik owocu cytrusowego. I. Wyosobnienie nomiliny, nowego gorzkiego składnika z nasienia pomarańcz i cytryn. O. H. Emerson. J. Am. Chem. Soc. **70**, 545 (1948). S. 5. t. 1. w. 1. Wydzielenie nowego połączenia o składzie $C_{28}H_{34}O_9$ z ługów macierzystych po oddzieleniu limoniny (znanej od 1841 r.). Własności fizyczne i chemiczne nowego połączenia.

E. B.

Trójmetylek złota. H. G. Gilman, L. A. Woods. J. Am. Chem. Soc. **70**, 550 (1948). S. 3, $Au(CH_3)_3$ powstaje w -65°, w roztw. eterowym przy działaniu $LiCH_3$ na $AuBr_3$. W t. -40° zaczyna się rozkładać, może być stabilizowany dodatkiem niektórych amin. Opis kilku reakcji tego połączenia w porównaniu do innych organometalicznych.

E. B.

Termodynamika heksafluorometanu z danych kalorymetrycznych i spektroskopowych. E. L. Pace, J. G. Aston. J. Am. Chem. Soc. **70**, 566 (1948). S. 5, t. 11, Wartości: Cp w granicach 11,2 — 195,0° K. prężność pary gęstość pary, ciepło parowania, ciepło przemiany odmian krystalicznych, entropia.

E. B.

Wilgotność w równowadze i badania dyfrakcji promieni Rentgena w kwasach pektynowych i pektowych. K. J. Palmer. R. C. Merril. M. Ballmtyne. J. Am. Chem. Soc. **70**, 570 (1948). S. 7, t. 3, w. 6. Pomiary wilgotności zaabsorbowanej do stanu równowagi przy 10 stanach wilgotności względnej powietrza (2%—95%). Stwierdzenie niezależności zaabs. wilgoci od ilości grup CH_3O. Pomiary rentgenowskie zależności odstępu między łańcuchami od zaabs. wilgoci.

E. B.

Ultrafiołkowe widma absorpcyjne par monodeuteronowanych toluenów. A. R. Choppin, C. H. Smith. J. Am. Chem. Soc. **70**, 577. (1948). S. 5, t. 1. w. 6. Opis syntezy 4 izomerów zawierających 1 atom ciężkiego wodoru. Pomiary absopcji służą do postawienia teorii wibracji atomów w cząsteczce toluenu.

E. B.

Elektroforetyczna ruchliwość lateksu typu II. G. R. — S. S. H Maron. M. E. Elder. J. Am. Chem. Soc. **70**, 582. (1948). S. 6, t. 3. w. 7. Badania ruchliwości cząsteczek lateksu przy pomocy pomiaru posuwania się granicy zmętnienia. Wyznaczenie szybkości ruchu lateksu jako funkcji

temp. pH, rodzaju elektrolitu, koagulacji i ponownej dyspersji.

E. B.

Struktura molekularna i kolejność absorpcji pigmentów karotenoidowych. H. H. Strain. J. Am. Chem. Soc. **70**, 588. (1948). S. 4, t. 6, w. 1. Chromatograficzne badania mieszaniny 7 pigmentów na kolumnie Tswetta. Badano zależność absorpcji od rodzaju adsorbentu: cukier, celit i magnezja i od rodzaju rozpuszczalnika: eter naftowy czysty, i z różnymi dodatkami acetonu i propanolu.

E. B.

Częściowa para-migracja przy allylowym przegrupowaniu o-acetamidofenylo-allylo eteru i o-aminofenylo-allylo eteru. B. D. Tiffany. J. Am. Chem. Soc. **70**, 592: (1948). S. 3. Przy ogrzewaniu jednego i drugiego połączenia w roztworze do t. 190° grupa allylowa eteru przenosi się do pierścienia przyłączając się głównie w położeniu orto do grupy fenolowej, częściowo jednak także w położeniu para. Budowę powstałych połączeń stwierdzono przez redukcję do połączeń propylowych.

E. B.

Synteza d-fruktometylozy przez biochemiczną oksydację. L. Anderson, H. A. Lardy, J Am. Chem. Soc. **70**, 594. (1948). S. 2. Acetobacter suboxydans utlenia d-ramnitol na d-fruktometylozę z wydajnością 80%. Budowę otrzymanego połączenia stwierdzono szeregiem reakcji.

E. B.

Hydroksyetylowy analog kwinakryny. W. W. Carlson. L. H. Cretcher. J. Am. Chem. Soc. **70**, 597. (1948). S. 2. t. 1. Opis syntezy z pochodnych akrydyny i badania własności toksycznych.

E. B.

Synteza chromanów z fenoli i orto-hydroksy aldehydów aromatycznych. G. B. Bachman, H. A. Levine. J. Am. Chem. Soc. **70**, 599. (1948). S. 3. Synteza pochodnych chromanu przez cyklizację produktów kondensacji aldehydu salicylowego z akrylonitrylem i 2-chloro- 1 nitro propanem. Odpowiednie połączenia otrzymane z fenolu nie ulegają cyklizacji.

E. B.

Alkohole winylowe. XIX, Mezytylwinylacetaldehyd. R. C. Fuson, Tzi-Lich Tan. J. Am. Chem. Soc. **70**, 602. (1948). S. 4. Otrzymanie nieznanego dotychczas 2,2-diarylacetaldehydu przez utlenienie przy pomocy HIO_4 3-fenyl-3-mezytyl-1,2-propandiolu. Połączenie to przy ogrzewaniu, lub działaniu bezw. oct. ulega enolizacji na alkohol winylowy.

E. B.

Typy reakcji estrów karboksylowych z odczynnikami Grignarda. C. R. Hauser, P. O. Saperstein, J. C. Shivers. J. Am. Chem. Soc. **70**, 606. (1948). S. 3. Obok trzech znanych sposobów reagowania estrów z odcz. Grignard'a stwierdzono czwarty sposób, przy którym grupa karboksylowa ulega odszczepieniu i pozostaje węglowodór olefinowy.

E. B.

L (+) glikol propylenowy. E. Baer, H. O. L. Fischer. J. Am. Chem. Soc. **70**, 609. (1948). S. 2. Synteza wychodzące z d-manitolu i acetonu, rozszczepienie produktu kondensacji na acetonogliceraldehyd itd. w 7 stopniach.

E. B.

Studia w seriach santoninowych. IV. Stereochemia santoniny i jej pochodnych. Huang-Minlon. J. Am. Chem. Soc. **70**, 611 (1948). S. 3. Dyskusja mechanizmu przemiany santoniny na desmotroposantoninę i przemian tej ostatniej pod katalitycznym działaniem kwasów i alkalii. *E. B.*

Synteza w seriach lapacholowych. M. Gates. D. L. Moesta. J. Am. Chem. Soc. **70**, 614 (1948). S. 3. Synteza lapacholu przez kondensację leukoizonaftazaryny z izoprenem i inne podobne kondensacje. Omówienie mechanizmu reakcji i budowy powstałych izomerów. *E. B.*

Synteza lomatiolu. M. Gates. J. Am. Chem. Soc. **70**, 617 (1948). S. 2. Lomatiol, żółty barwnik roślinny, otrzymano z lapacholu i ustalono jego wzór. *E. B.*

Symetryczne siarczany alkyl-morfolinowe. J. B. Niederl. H. W. Salzberg. J. J. Shatyński. J. Am. Chem. Soc. **70**, 618 (1948). S. 1. Synteza serii siarczanów i ich własności antybakteryjne. *E. B.*

Syntetyczne estrogeny. Fenyl i benzyl heksestrole i dienestrole. J. B. Niederl, R. M. Silverstein. J. Am. Chem. Soc. **70**, 619 (1948). S. 2, t. 1. Synteza wychodząca z o-fenylfenolu lub o-benzylfenolu i bezw. propionowego. Własności fizjologiczne otrzymanych połączeń.

E. B.

Występowanie mentofuranu w oleju miętowym (Mentha piperita vulgaris S.) P. Z. Bedoukian. J. Am. Chem. Soc. **70**, 621 (1948). S. 2. Przeprowadzenie dowodu, że połączenie wyosobnione z oleju miętowego jest identyczne z syntetycznym mentofuranem. *E. B.*

Monomery i polimery. II. α-metylstyreny i przeszkody przestrzenne orto — podstawionych grup. G. B. Bachman, R. W. Finholt. J. Am. Chem. Soc. **70**, 620 (1948). S. 2, t. 2. Otrzymanie 11 podstawionych α-metylstyrenów i badanie ich kopolimery-zacji z butadienem. Orto — podstawione nie ulegają polimeryzacji, za wyjątkiem o-fluoro. *E. B.*

Niektóre własności półchinonu fenantrenowego. L. Michaelis S. Granick. J. Am. Chem. Soc. **70**, 624 (1948). S. 3. w. 2. Dyskusja budowy i własności produktów pośrednich powstających przy redukcji fenantrenochinonu na hydrochinon. *E. B.*

Momenty dipolowe diazyn. W. C. Schneider. J Am. Chem. Soc. **70**, 627 (1948). S. 4, t. 7, r. 2. Pomiar momentów dla pirydazyny, pirimidyny, pirazyny, 4-oksypirymidyny, 2-merkapto-5-chloropirydyny i 2-metoksy-5--chloropirymidyny. Porównanie wyników pomiaru z wartościami obliczonymi i dyskusja zależności momentów od układu atomów. *E. B.*

Lotność i prężność pary 8 siarczków 2-chloroetylalkylowych (albo cykloalkylowych). C. E. Redemann. S. W. Chaikin. R. B. Fearing. J. Am. Chem. Soc. **70**, 631 (1948). S. 3, t. 2, r. 3. Zawartość par substancji w mg na 1 l nasyconej atmosfery azotu (określona jako lotność), była mierzona w t. 0° — 60°. Z pomiarów tych wyliczono prężność pary, ułożono równanie dla obu wielkości i wyliczono ciepło parowania. *E. B.*

Synteza przy pomocy N-bromobursztynimidu imidazolonów zbliżonych strukturalnie do biotyny. R. Duschinsky, L. A. Dolan. J. Am. Chem. Soc. **70**, 657 (1948). S. 5, t. 1. Przy pomocy bromoimidu bursztynowego

wprowadzono Br do różnych 2-imidazolonów. Br zastępowano następnie przez kondensację różnymi grupami. *E. B.*

Homologi tetrahydrokannabinolu. XVII. R. Adams B. F. Aycock Jr. L. Loewe. J. Am. Chem. Soc. **70**. 662 (1948). S. 2, t. 2. Otrzymano homologi przez wprowadzenie rodników pentylowych. oktylowych i nonylowych i badano ich aktywność farmakologiczną *E. B.*

Tetrahydrokannabinol z podwójnie rozgałęzionymi grupami alkylowymi w pozycji 3. XVIII. R. Adams, J. MacKenzie Jr. S. Loewe. J. Am. Chem. Soc. **70** 664 (1948). S. 5. t. 7. Dalszy ciąg poprzedniej pracy, opis syntezy i aktywności farmakol. nowych homologów. *E. B.*

Alkylacja nie-ketonowymi zasadami Mannicha. Aminotioazole i pyrrole. N. F. Albertson. J. Am. Chem Soc. **70**, 669 (1948). S. 2. Zasady Mannicha otrzymano działaniem formaliny i dimetylaminy na 2-acetamidotioazole. Połączenia te i pochodne pyrolu kondensowano z estrami acetamidomalonowymi. *E. B.*

Nowa synteza podstawionych kw. glioksylowych. J. M. Hunsberger, E. D. Amstutz. J. Am. Chem. Soc. **70**, 671 (1948). S. 3. t. 1. Synteza polegająca na kondensacji cyjanomrówczanu etylowego z rezorcyną lub jej pochodnymi i hydrolizie otrzymanych soli ketoiminowych estrów. *E. B.*

Alkoksyaryloksyketony i ich kondensacja z izatynami. R. L. Sublett, P. K. Caloway. J. Am. Chem. Soc. **70**, 674 (1948). S. 1, t. 2. W wyniku kondensacji otrzymano 10 kwasów pochodnych chinoliny. *E. B.*

Niektóre reakcje p-toluenosulfonianu cholesterylowego. H. Mc Ke Kennis Jr. J. Am. Chem. Soc. **70**, 675 (1948). S. 2. Reakcje z alkoholami dają etery cholesterylowe, merkaptany nie reagują analogicznie. natomiast reaguje tiofenol i bezylmerkaptan. *E. B.*

Dwa nowe surogaty cukru. Lemaire E. L'Ind. Chim. **35**, 46 (1948). S. 2. Autor w dosyć szczegółowy sposób przedstawia nowe surogaty cukru. Jednym z nich jest produkt syntetyczny 1-n-propoksy-2-amino-4 benzen, a więc podobnie jak sacharyna i dulcyna, związek pochodny substytuowanego benzenu. Jest 10-krotnie słodszy od sacharyny i 20-krotnie słodszy od dulcyny. Tak samo jak one nie posiada żadnych wartości odżywczych. Zjawił się w sprzedaży w Holandii w 1943 roku i dotąd nie posiada nazwy handlowej. Autor w artykule posługuje się nazwą P. A. N. Wynalazcą P. A. N. jest Van der Weyden, który przedstawił w Lejdzie w 1939 roku pracę na temat jego otrzymywania. P. A. N. w stanie czystym jest ciałem drobnokrystalicznym barwy pomarańczowożółtej o p. topliwości 48°. Drugim surogatem cukru jest produkt naturalny o pewnych własnościach odżywczych. Jest on 300-krotnie słodszy od sacharozy. Zwie się stewiozydą ($C_{38}H_{60}O_{18}$). Otrzymany był po raz pierwszy w 1899 r. przez Bertoniego z liści rośliny Stevia Rataudiana występującej w Paragwaju i Brazylii, gdzie tubylcy z rośliny tej sporządzają nalewkę — napój narodowy. Stewiozyda w stanie czystym jest białym proszkiem, lekkim, pozbawionym zapachu. Proszek ten utworzony jest z bardzo cienkich igieł, które nie ulegają zmianie na powietrzu. Jest rozpuszczalny w 800 częściach wody. Stewiozyda nie jest cukrem; dopiero pod wpływem pewnych diastaz ulega w przewodzie pokarmowym hydrolizie, dając polyalkohol. stewiol ($C_{20}H_{30}O_3$) i trzy cząsteczki przyswajalnej glukozy. 1 kg liści zawiera 60—65 g stewiozydy, co usprawiedliwia hodowlę zawierającej ją rośliny. Autor omawia własności i zjawiska smakowe tych surogatów. trudności pomiaru ich słodyczy, czyni próbę ustalenia związku pomiędzy własnościami słodzącymi tych ciał a ich strukturą chemiczną. *A. J.*

Równowaga układu potrójnego: woda — olej fenolowy — mydło. Baouman Al. L'Ind. Chim. **35**, 63 (1948). S. 3. r. 3, t. 2. Obszerne studium podaje sposoby emulgowania. %-owy udział poszczególnych składników. wskaźniki równowagi i ich odwzorowanie graficzne. *A. J.*

Syntetyczne środki czyszczące. F. I. A. T. Nr 1141. S. P. C. **21**, 364 (1948). S. 7, r. 1. t. 8. Środki te opracowywano w Niemczech celem otrzymania produktów lepszych od mydła zwłaszcza przy użyciu twardej wody lub w środowisku kwaśnym. Ogólne omówienie własności i sposób przygotowania wytwarzanych wyrobów: siarczanów alkylów, Igeponów, Medialanów, Lameponów. sulfonianów alkylów lub arylo — alkylów. związków typu tlenków wieloetylenowych. Tabele porównawcze własności tych produktów między sobą i w porównaniu z mydłem. *M. J.*

Syntetyczne środki czyszczące. B. I. O. S. 1646. B. I. O. S. 1151 S. P. C. **21**, 467 (1948). S. 2. Przegląd oficjalnych raportów o niemieckich syntetycznych środkach czyszczących i różnych środkach powierzchniowo - aktywnych. Szczegółowe przepisy wyrobu Gardinolu WA. Gardinolu CA, Avirolu MK, Avirolu AH extra, Modinalu. i sulfonowanego oleju roślinnego i rybiego. *M. J.*

Środki czyszczące i zwilżające. G. Dutton S. P. C. **21**, 464 (1948). S. 3. Jest to sprawozdanie z dwudniowych obrad Society of Chemical Indrustry nad zagadnieniem środków czyszczących, zwilżających i emulgujących. Poruszono sprawę zależności sposobu czyszczenia od rodzaju powierzchni i gatunku brudu. stosowanie mydła i syntetycznych środków czyszczących, wpływ temperatury zwilżenia i P_H na włókno czyszczone, wpływ emulgatora na stopień polimeryzacji, zastosowanie środków zwilżających do rozdzielenia emulsji w nafciarstwie. *M. J.*

Pachnące środki dezynfekcyjne. G. James. S. P. C. **21**, 250 (1948). S. 3, t. 5. Zamiast środków dezynf. o zapachu karbolowym stosuje się obecnie dezynfektory o przyjemnym zapachu — mieszaninę różnych fenoli i chlorofenoli o specjalnie dobranych własnościach bakteriobójczych i P_H. Dodaje się do nich olejków eterycznych. *M. J.*

Lakier do paznokci. H. Wing. S. P. C. **21**, 253 (1948). S. 3, r. 1. Przygotowanie roztworu nitrocelulozy o odpowiedniej gęstości, dodatek plastyfikatorów i żywicy warunkują odpowiednią grubość, przyczepność i połysk lakieru. Sposób barwienia. Suszenie wpływa na jakość lakieru. *M. J.*

Powinowactwo tlenku węgla do chlorokruoriny i hemoglobiny. H. Munro Fox. Nature **162**, 20 (1948). S. 1. Chlorokruorina, czerwono-zielony barwnik krwi pewnych morskich annelidów jest zbudowana na tej samej zasadzie, co hemoglobina. Wykazuje większe powinowactwo chem. do CO niż do O_2. Zbadano stałe równowagi szeregu gatunków hemoglobiny pochodzenia ludzkiego, zwierzęcego i roślinnego. Najwyższą wartość wykazuje chlorokruorina, następnie myoglobina (z mięśni końskich) dalej hemoglobina krwi ludzkiej, potem krwi zwierzęcej. Wartości dla K wahają się od 570 do 40. Opis metody zastosowanej do oznaczenia stałej równowagi. *M. J.*

Syntetyczny środek przeciwbólowy. Badger, Cook. Donald, Graham, Walker. Nature **162**, 21 (1948). S. 1. t. 1. Produkowane dotychczas syntetyczne środki przeciwbólowe miały budowę cząsteczki analogiczną do morfiny — różniły się tylko grupami bocznymi, działanie biologiczne było również bardzo zbliżone. Środki przeciwbólowe, oparte na piperydynie posiadają strukturę zbliżoną do morfiny, działanie nieco słabsze np. Pethidine. Nowy lek „Amidone" jest silnym środkiem przeciwbólowym. Autorzy przeprowadzili badanie własności przeciwbólowych, przeciwkurczowych i miejscowoznieczulających 3 grup związków pochodnych piperydyny, chinoliny i naftalenu. Podano również ich syntezę i wzory strukturalne. *M. J.*

Antybiotyk wytwarzany przez Marasmius ramealis. G. Bendz, S. Wallmark, K. Öblom. Nature **162**, 61 (1948). S. 1. Marasmius ramealis ma wpływ antybiotyczny na różne bakterie chorobowe in vitro. Wyhodowano fungi i wypróbowano płynną kulturę na działanie antybakteryjne przeciw różnym bakteriom m. in. tuberkulozy (ludzkiej). Prób dokonywano w różnych rozcieńczeniach — w rozc. $^{1}/_{-9}$ rozmnażanie baktertii tuberkulozy zupełnie ustało. Produkt antybakteryjny oddzielono od kultury przez destylację pod próżnią i ekstrakcję. Roztwory wodne i eterowe subst. lotnej przechowane w temp. + 2°C zachowywały aktywność przeciwbakteryjną przez miesiąc. *M. J.*

Struktura cytryniny. J. Brown, N. Cartwright, A. Robertson, W. Whalley. Nature **162**, 72 (1948). S. 1. Autorzy podają wzór strukturalny cytryniny i drogi, jakimi doszli do niego. *M. J.*

Nitrowanie prostych związków heterocyklicznych. D. Mathieson, A. Mc Conbrey. Nature **162**, 73 (1948). S. 1. Zbadano produkty nitrowania pochodnych 3, 4-dwuhydroizochnoliny i izochinoliny i oznaczono pozycje przyłączonej grupy nitrowej. *M. J.*

Tworzenie się anionów chinolinowych i pirydylowych podczas dekarboksylacji. B. Brown, D. Hammick, B. Thewlis. Nature **162**, 73 (1948). S. 1. Aniony chinolinowe i pirydylowe są jonami typu cyjanków. Autorzy otrzymali γ-chinolinodwufenylokarbinol. *M. J.*

Reakcje cyjanowodoru i jego związków z butadienem. Janz, Hawkins. Nature **162**, 28 (1948). S. 1, t. 2. Cyjanowodór reaguje w 400-—700° z butadienem, tworząc 2-cyjanopirydynę, nitryle tworzą 2-arylo lub alkylo-pirydynę. Obliczone zmiany energii swobodnej powyżej podanych granic temperatury są korzystne dla prowadzenia dalszej pracy eksperyment. Przedstawiono dane z 3 doświadczeń w fazie gazowej w temp. ok. 600° C. *M. J.*

Etery w perfumerii. R. Moncrieff. S. P. C. **21**, 144 (1948). S. 6. r. 1, t. 3. Grupa eterowa nadaje związkom miły, łagodny zapach, ma jednak słaby charakter zapachonośny (osmophoric). W obecności innych grup zapach ten zatraca się, zawsze jednak wprowadzenie grupy eterowej do związku wpływa na złagodzenie i wysubtelnienie zapachu. Omówienie poszczególnych eterów alifatycznych i aromatycznych oraz sposób przygotowania kilku z nich. Tabela wzorów chem. i własności zapachowych eterów. Zastosowanie do perfumowania mydła. *M. J.*

Antybiotyki wytwarzane przez Fungi i nowe zjawisko oddzielenia składników optycznie czynnych. A. Cook, S. Cox, T. Farmer. Nature **162**, 61 (1948). S. 1. Lateritina, antybiotyk wyprodukowany przez Fusarium lateritium, jest identyczny z enniatyną wyprodukowaną przez F. orthoceras. Podano odbudowę związku i własności optyczne poszczególnych produktów. *M. J.*

Wodoronadtlenek tetrahydrofuranu. A. Robertson. Nature **162**, 153 (1948). S. 1. Sposób otrzymania, własności fizyczne i chemiczne. Jest to znakomity katalizator polimeryzacji styrenu i metylometakrylanów. *M. J.*

Pochodne benziminoazolowe kwasów pteroinowego i pteroyloglutaminowego. F. King, P. Speusley, R. Nimmo-Smith. Nature **162**, 153 (1948). S. 1, t. 1. Wymienione związki otrzymano w postaci estrów i kwasów. Jedna z pochodnych wykazuje działanie hamujące wzrost Strep. foecalis i Lactobacillus casei. Skipper natomiast stwierdził, że ten sam kwas p-aminobenzoylo L-glutaminowy zastępuje kwas folinowy, jako czynnik wzrostu. *M. J.*

Reakcja Sommeleta. J. Graymore. Nature **162**, 154 (1948) S. 1. Usiłowano otrzymać benzylideno-metyloaminę z metyleno-benzyloaminy, ale dotąd nie powiodło się to. Benzaldehyd otrzymano przez ogrzanie miesz. benzylaminy i formaldehydu z kwasem solnym. *M. J.*

Biogeneza alkaloidów szeregu strychniny. R. Woodward. Nature **162**, 155 (1948). S. 2. Podstawowa reakcja biogenezy (Robinson, Schöpf) opiera się na kondensacji między grupą aminową (lub iminową), karboksylową i centrum anionowym. Autor rozwija schemat zależności biogenetycznej między strychniną i johimbiną. *M. J.*

Pomiar siatki krystalograficznej suchego i wilgotnego żółtego mozaikowego virusa rzepy. J. Bernal, C. Carlisle. Nature **162**, 139 (1948). S. 2. Pomiary siatki kryształów, zawierających kwas nukleinowy i wolnych od niego, wykonano za pomocą rentgenogramu sproszkowanego materiału. Z pomiarów wynika, że objętość cząsteczki wolnej od kwasu nukleinowego jest większa niż cząsteczki zawierającej kw. nukleinowy. *M. J.*

Maquillage teatralny cz. 1, F. Winter S. P. C. **21**, 360 (1948). S. 3, r. 3. Kosmetyki stosowane do teatr. maquillage'u nie powinny zawierać trujących barwników. Autor podaje szereg przepisów na kosmetyki z wyłączeniem soli ołowiu i bizmutu; zastępuje je tlenek cynku i dwutlenek tytanu, które nie mają tendencji do żółknięcia i łatwo przylegają do skóry. Sposób przyrządzania szminek w formie ołówków. Dokładne przepisy na szminki w kolorach odpowiednich do wieku i charakteru osób, których rolę odtwarza aktor. *M. J.*

Maquillage teatralny cz. 2, F. Winter S. P. C. **21**, 477 (1948). S. 2, r. 2. Przepisy podające dokładny skład: ołówków do brwi, kremów zwyczajnych, cold kremu, gumy do przyklejania brody, wosku do modelowania nosów, pudrów. *M. J.*

Rozwój i ocena środków emulgujących. I. R. Hollenberg S. P. C. **21**, 474 (1948). S. 3. r. 3. Wyrabia się obecnie emulgatory hydrofilowe, hydrofobowe, kationowe, anionowe, bezoinowe. Autor omawia sposoby zorientowania się w powodzi preparatów i oceny przydatności preparatu dla danego celu. *M. J.*

Ketony i ich zastosowanie w perfumerii. R. W. Moncrief S. P. C. **21**, 469 (1948). S. 5. t. 1. Ketony mają silne własności zapachonośne, odgrywają ogromną rolę w per-

fumerii. Omówienie zapachów rozmaitych ketonów alifatycznych, aromatycznych, cyklicznych i terpenowych oraz ogólnych sposobów przygotowania ich. Odpowiednie ketony nienasycone mają zapach ostrzejszy i bardziej przenikliwy niż nasycone. Zastosowanie ketonów przy zestawieniu różnych zapachów perfum. *M. J.*

Obecność kobaltu w czynnikach przeciwdziałających anemii. E. Smith. Nature **162**, 144 (1948). S. 1. W wyodrębnionych ostatnio czynnikach przeciwdziałających anemii znaleziono kryształki, zawierające 4% kobaltu. Ciężar cząsteczkowy związku, oznaczony metodą dyfuzyjną, wynosi 3000, zaś obliczony teoret. dla jednego atomu kobaltu w cząsteczce wynosi 1500. Jest to pierwsza wiadomość o obecności kobaltu w związkach naturalnego pochodzenia organicznego. *M. J.*

N-dwuetyloaminoetylofeno tiazyna: specjalny inhibitor pseudocholinoesterazy. J. Gordon. Nature **162**, 146 (1948). S. 1, t. 1. Zsyntetyzowano go i wyodrębniono w postaci chlorowodorku (2987 R. P.) Związek ten silnie przeciwdziała aktywności pseudocholinoesterazy w stęż. 0.075×10^{-4} M i $0,24 \times 10^{-4}$ M, natomiast nawet w większych stężeniach nie wpływa na aktywność prawdziwej cholinoesterazy. *M. J.*

Metachlorydyna podstawiona arylo-biguanidami jako możliwy środek antymalaryczny. H. Bami, B. Lyer, P. Guha. Nature **162**, 146 (1948). S. 1, t. 1. Przygotowano szereg związków N¹-arylo-N⁵metachlorydynobiguanidów, które ze względu na podobieństwo z poprzednio opisanymi mogą mieć własności antymalaryczne. *M. J.*

Procesy krackingu w obecności katalizatorów glinokrzemianowych w oświetleniu teorii multypletów (katalizy). W. J. Oborin. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 612 (1948). S. 17, t. 5, r. 1. Rozpatrzono procesy krackingu katalitycznego węglowodorów na katalizatorach glinowokrzemowych w związku z teorią multypletów A. A. Bałandina i opartą na niej teorią wyboru katalizatora. (Ostatnia teoria wiąże efekty cieplne reakcji z wielkością potencjału adsorpcyjnego katalizatora). Wyprowadzono szereg wniosków w odniesieniu do struktury i aktywności katalizatorów. *E. T.*

Symetryzacja soli rtęciowoorganicznych, posiadających grupy aminowe w pierścieniu. W. P. Czałow. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 608 (1948). S. 2. Stwierdzono, że symetryzacja p-aminofenylo-rtęcio-tiosiarczanu sodu kończy się w ciągu kilku minut przy ogrzewaniu z roztworem wodnym tiosiarczanu sodu. W ten sam sposób przeprowadza się symetryzację soli rtęciowo-organicznych, posiadających dwualkyloaminowe grupy w pierścieniu. *E. T.*

Synteza i określenie budowy estrów bromohydryny izopropyloetylenu. A. A. Tiażołowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 637 (1948). Badano działanie wzajemne izopropyloetylenu z benzosulfodwubromoamidem w środowisku alkoholi. Otrzymano etery bromohydryny izopropyloetylenu: metylowy, etylowy, izobutylowy i butylowy. Wykazano, że powyższe bromoetery stanowią mieszaniny strukturow izomerycznych substancyj. *E. T.*

Zagadnienie składu amyleno-piperylenowej frakcji kondensatu, powstającego przy rozkładzie katalitycznym alkoholu. A. A. Petrow i A. F. Sapożnikowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 640 (1948). S. 6, t. 4. Wykazano, że piperylen wchodzący w skład frakcji amyleno-piperylenowej kondensatu, otrzymywanego przy rozkładzie alkoholu etylowego wg, metody C. W. Lebedewa niecałkowicie wchodzi w reakcję z akronitrylem. Składa się on z mieszaniny cis- i trans-form z przewagą ostatniej. Stwierdzono, że w rezultacie ogrzewania amyleno-piperylenowej frakcji z akronitrylem powstaje mieszanina dwóch nitryli: a) nitrylu 2-metylocykloheksen-3-karbonowego kwasu (produktu kondensacji piperylenu z akronitrylem) i b) nitrylu 4-metylocykloheksen-3-karbonowego kwasu (produktu kondensacji izoprenu z akronitrylem. W ten sposób po raz pierwszy stwierdzono obecność izoprenu we wspomnianej frakcji. Na podstawie wyżej przytoczonych danych wysuwa się konieczność sprawdzenia wszystkich prac, gdzie źródłem piperylenu była frakcja amyleno-piperylenowa. Należałoby wg autorów poszukiwać w wyższych frakcjach, kondensatu węglowodorowego innych węglowodorów dienowych o budowie izo. *E. T.*

Badania w dziedzinie przemiany katalitycznej alkoholi w węglowodory szeregu dwuwinylu. X. Studia nad reakcją powstawania piperylenu w procesie otrzymywania dwuwinylu z alkoholu etylowego. Ju. A. Gorin i I. K. Gorn. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 646 (1948). S. 10, t. 5. Zbadano rozkład równocząsteczkowej mieszaniny aldehydu octowego i krotonowego w obecności katalizatora C. W. Lebedewa, następnie w obecności jego składników odwodorniających i odwadniających oraz ich mieszaniny w stosunku 70 : 30. Wykazano, że w tych warunkach piperylen powstaje w niewielkiej ilości i wyd. jego nie przewyższa 0.01%, licząc na mieszanine przepuszczoną. Dodatek do alkoholu etylowego 5 i 10% aldehydu krotonowego nie wpływa na wydajność propylenu w obecności katalizatora C. W. Lebedewa. Zbadano wpływ zmiany stosunku składników katalizatora: odwodorniającego i odwadniającego. Wykazano, że dodatek acetonu do alkoholu w tych warunkach zwiększa wydajność węglowodoru ze sprzężonym systemem wiązań podwójnych. Zidentyfikowano węglowodór dwuetylenowy jako piperylen. Stwierdzono równocześnie powstanie amylenu. Aceton w warunkach reakcji ulega znacznym przemianom. Bierze on udział w powstawaniu piperylenu i amylenu oraz przechodzi sam w propylen. Podano schemat powstawania piperylenu i amylenu. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 64. Przegrupowanie w systemie allylowym. IV. Działanie chlorowodoru na metylopropylowinylokarbinol i γ-metylo-γ-propylo-allylowy alkohol oraz izomeryzacja odpowiadających im chlorków w reakcjach wymiany. I. N. Nazarow i J. N. Azerbajew i W. N. Rakczeewa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 656 (1948). S. 9. Zbadano działanie chlorowodoru gazowego na metylopropylowinylokarbinol i izomeryczny γ-metylo-γ-propyloallylokarbinol. Podano stosunki ilościowe dla powstających przy tym chlorków izomerycznych (pierwszo i trzeciorzędowego). Zbadano niektóre reakcje wymiany dla otrzymanych chlorków, szczególnie: hydrolizę, działanie metylanu sodu i octanu potasu. Podano stosunki ilościowe dla powstających przy tych reakcjach izomerów (pierwszorzędowego i trzeciorzędowego). Obserwowano dużą ruchliwość układu dwualkyloallylowego w porównaniu z układem jednoalkyloallylowym. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 65. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dienów. X. Hydratacja i cyklizacja 5-metylo-1,5-oktadien-3-inu i 5-etylo-1,5-heptadien-3-inu. I. N. Nazarow i I. I. Zereckaja. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 665 (1948). S. 10. 5-metylo-1,5-oktadien-3-in i 5-etylo-1,5-heptadien-3-in łatwo ulegają hydratacji w roztworach wodnych metanolu w obecności kwasu siarkowego i siarczanu rtęci, tworząc z wysoką wydajnością 5-metylo-1,5-

oktadien-4-on i 5-etylo-1,5-heptadien-4-on. Oba te dienony pod wpływem kwasu fosforowego lub solnego przy temp. 60—65° łatwo ulegają cyklizacji z utworzeniem odpowiednich cyklopentenonów: 1,3-dwumetylo-2-etylo-1-cyklopenten-5-onu i 2,3-dwumetylo-1-etylo-1-cyklopenten-5-onu. Te same ketony cykliczne otrzymuje się również bezpośrednio z dieninów przy cyklohydratacji ich z pomocą kwasu fosforowego lub solnego. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 66. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dieninów. XI. Hydratacja i cyklizacja 4-metylo-1-winylo-etinylo-Δ^1-cykloheksenu. I. N. Nazarow i L. N. Pinkina. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 675 (1948). S. 6. Przy ogrzewaniu w roztworach metanolowo-wodnych, w obecności kwasu siarkowego i siarczanu rtęci 4-metylo-1-winyloetinylo-Δ^1-cykloheksen prawie ilościowo ulega hydratacji, przechodząc w allylo-4-metylo-Δ^1-cykloheksenyloketon. Allylo-4-metylo-Δ^1-cykloheksenyloketon pod wpływem kwasu fosforowego lub solnego łatwo i całkowicie ulega cyklizacji w 1,6-dwumetylo-4, 5, 6, 7,-tetrahydroindan-3-on. Ostatni powstaje również bezpośrednio z wyd. 77% z dieninu przy ogrzewaniu go z kwasem fosforowym. Pod wpływem kwasu fosforowego przy temp. 170—190° 1,6-dwumetylo-4, 5, 6, 7-tetrahydroindan-3-on ulega dehydrogenizacji z jednoczesną redukcją grupy karbonylowej, ulegając przemianie w 1,6-dwumetyloindan. W opisanych reakcjach cyklizacji nie powstaje pierścień 6-członowy. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 67. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dieninów. XII. Hydratacja i cyklizacja 5-metylo-1-winyloetinylo-Δ^1-cykloheksenu. I. N. Nazarow i L. N. Pinkina. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 681 (1948). S. 5. 5-metylo-1-winyloetinylo-Δ^1-cykloheksen ulega również hydratacji z wysoką wyd. (w podobnych jak wyżej warunkach), przechodząc w allylo-5-metylo-Δ^1-cykloheksenyloketon, który pod wpływem kw. fosforowego łatwo ulega cyklizacji w 1,5-dwumetylo-4, 5, 6, 7-tetrahydroindan-3-on. Ostatni otrzymuje się również z wyd. 53% bezpośrednio z dieninu przy ogrzewaniu go z kw. fosforowym przy temp. 60—65°. Pod wpływem kw. fosforowego przy temp. 170—190° 1,5-dwumetylo-4, 5, 6, 7-tetrahydroindan-3-on ulega przemianie w 1,5-dwumetyloindan. W opisanych reakcjach cyklizacji nie powstaje pierścień 6 członowy. *E. T.*

Badania w dziedzinie izomerycznych przemian ketonów i aldehydów szeregu acetylenowego. F. Ja. Perweew. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 686 (1948). S. 6. Drogą kondensacji izopropyloacetylenu z 3-chlorobutanonem-2 dokonano syntezy 2,5-dwumetylo-6-chloroheptin-3-olu-5. Przy 100°, izomeryzując tlenek 20%-wym roztworem kwasu szczawiowego, otrzymano 2,5-dwumetyloheptadien-3, 4-on-6. Trzeciorzędowe i w mniejszym stopniu drugorzędowe rodniki alkylowe, zastępujące wodór acetylenowy w systemach prototropowych

$$R—C\equiv C—\underset{CH_3}{CH}—CO—R$$

ułatwiają przegrupowanie allenowe. *E. T.*

Przestrzenne przeszkody przy reakcjach Grignarda. VII. O ograniczeniach w stosowaniu nowej metody otrzymania estrów drugorz. α-oksykwasów. I. I. Lapkin i A. W. Lubinowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 701 (1948). S. 9. Estry te otrzymuje się przy działaniu wzajemnym równocząsteczkowych ilości estrów kw. szczawionego i chlorowco-magnezoaryli, posiadających w położeniu orto- jedną lub dwie grupy alkylowe. Metoda ta nadaje się również do pierwszorzędowych chlorowco-magnezoalkyli z dostatecznie długimi łańcuchami. Drugorzędowe i trzeciorzędowe chlorowco-magnezo-alkyle nie mogą być zastosowane dla otrzymania estrów drugorz. α-oksykwasów przedstawioną metodą, a to z powodu obecności ubocznej reakcji Würtza. Otrzymano i opisano nast. nieznane w literaturze substancje; estry etylowe: 1-metylo-4-izopropylo-fenylo-3-glikolowego, dwu-o-tolylo-glikolowego, n-oktylo-glikolowego kwasów; n-butylowy i izobutylowy ester α-naftylo-glikolowego kwasu; o-tolyloglikolowy kwas, dwu-o-tolylo-glikolowy, 1-metylo-4-izopropylo-fenylo-3-glikolowy kwas; sym. tetra n-butyloetan i α α' α' α'-tetrametylodwubenzyl. *E. T.*

Badania w dziedzinie α-ketotlenków. II. Otrzymywanie i uwodornianie tlenku trzec.-butylo-styrylo-ketonu. T. I. Temnikowa i W. A. Kropaczew. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 692 (1948). S. 9, t. 1, r. 1. Drogą kondensacji α-bromopinakoliny z aldehydem benzoesowym otrzymano nie opisany dotychczas tlenek trzec.-butylo-styrylo-ketonu w postaci dwu izomerów o temp. top. 70—71° i 80—81°, które w środowisku alkalicznym nie przechodzą jeden w drugi. Prowadząc hydratację obu izomerów otrzymano ten sam glikol: fenylo-trójmetyloacetylo-etylenoglikol. Stwierdzono, że nie zachodzi redukcja tlenku trzec.-butylo-styrylo-ketonu wodorem w obecności czerni Pt. Drogą uwodorniania obu form tlenku trzec,-butylo-styrylo-ketonu w obecności Pd Ni otrzymano ketoalkohol benzylo-trójmetyloacetylo-karbinol. Działaniem bromku magnezometylowego na ketoalkohol otrzymano α-metylo-α-trzec.-butylo-β-benzylo-etylenoglikol. *E. T.*

Widma pochłaniania i struktury pochodnych benzenu. XIV. Polarograficzne i potencjometryczne badania acetofenonu i jego pochodnych. N. A. Waljaszko i Ju. S. Rozum. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 710 (1948). S. 13, t. 8. Badano polarograficznie redoks-potencjały (RP): acetofenonu, 2-oksy-, 4-oksy-, 2-metoksy-, 4-metoksy-, 2-oksy-4-metoksy-, 2-metoksy-4-oksy-, 2,4-dwuoksy- i 2,4-dwumetoksyacetofenonów. Stwierdzono, że RP acetofenonu zwiększa się przy wprowadzaniu grup OH i OCH_3 silniej w położeniu para, słabiej zaś w położeniu orto.

E. T.

Sulfonowanie i sulfokwasy związków acidofobowych. I. Sulfonowanie furanu. A. P. Terentiew i L. A. Kazicyna. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 723 (1948). S. 6, t. 1. Dla sulfonowania związków acidofobowych (nieodpornych na działanie kwasów) autorzy użyli specjalnego czynnika — produktu przyłączenia bezwodnika kw. siarkowego do pirydyny: — pirydyno-sulfotrójtlenku. W ten sposób po raz pierwszy otrzymano monosulfokwas furanu, przy tym z wyd. ilościową. Wydzielono i poddano analizie niektóre sole furanosulfokwasu. Samego monosulfokwasu furanu nie wydzielono w analitycznej czystej postaci na skutek jego hygroskopijności. Położenie sulfogrupy określono z pomocą reakcji utlenienia: wydzielenie siarczanu baru i kwasu maleinowego było bezsprzecznym dowodem α-położenia sulfogrupy. *E. T.*

Badania w dziedzinie tłuszczowych sulfokwasów. II. Synteza i własności acylamidów sulfokwasowych. A. G. Koscowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 729 (1948). S. 4. Otrzymano i scharakteryzowano benzoilo-, acetylo- i propionyloamidy metan- i etansulfokwasów, jak też propionyloamidy chlorometan- i α-chloroetanosulfokwasów. Wykazano, że słodki smak benzoiloamidów alkylosulfokwasowych uwarunkowany jest wzajemnym wpływem rodnika tłuszczowego i — $SO_2NHCOC_6H_5$. Obecność chloru w rodniku tłuszczowym w α- położeniu do grupy SO_2 wyraźnie zwiększa słodki smak. *E. T.*

O mechanizmie nitrowania związków aromatycznych mieszaniną kw. azotowego i siarkowego i innymi środkami energicznie nitrującymi. A. J. Titow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 733 (1948). S. 8. Nitrowanie kw. azotowym benzenu i innych zw. aromatycznych. posiadających zbliżoną lub znacznie mniejszą zdolność wchodzenia w reakcję (nukleofilność) niż benzen. przebiega głównie przez przejściowe współdziałanie z różnymi formami dwutlenku azotu tylko przy niedużych stężeniach kwasu. Bardziej aktywnymi nitrującymi czynnikami dla wym. wyżej związków aromatycznych, niż różne formy dwutlenku azotu. winny być kation nitronowy $[O=N=O]^{+}$ („nitronij-kation") i cząsteczki posiadające w swej budowie grupy NO_2, zbliżające się pod wzgl. elektrofilności oraz nienasyconości koordynacyjnej atomu azotu do kationu nitronowego i zdolne do łatwego odszczepiania go przy chemicznym oddziaływaniu:

$$\begin{array}{llll} & \quad H & & \quad C_2H_5 \\ NO_2\ldots\ldots OSO_3H, & NO_2\ldots\ldots O & NO_2\ldots\ldots O & NO_2\text{—}ONO_2 \\ & \quad\;\; BF_3 & & \quad AlCl_3, \end{array}$$

$$NO_2\ldots ONO\ldots AlCl_3,\quad O=N\text{—}O\ldots AlCl_3,\quad [O=N\text{—}OH]^{\cdot}$$

itp. Podano mechanizmy nitrowania zw. aromatycznych z pomocą kationu nitronowego wg typu jonowo-kompleksowych reakcji. oraz zbliżonych do niego innych czynników nitrujących (NO_2OSO_3H itp.). wg typu czysto kompleksowej reakcji. Dodatnia rola aktywatorów nitrowania H_2SO_4, $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$ i innych silnych protonowych i aprotonowych kwasów polega na sprzyjaniu wzmożeniu koordynacynej nienasyconości i elektrofilności atomu azotu środków nitrujących i w szczególnym przypadku — powstawania kationu nitronowego. Hipotezy o aktywowaniu zw. aromatycznych w zwykłych reakcjach wymiany drogą powstawania ich kompleksów z kw. siarkowym. chlorkiem glinu itp. substancjami są wg autora mylne. Tego rodzaju wzajemne działania winny obniżać zdolność reakcyjną (nukleofilność) rdzenia.

E. T.

Utleniające nitrowanie aromatycznych nitrozwiązków i arylohydroksylamin. A. I. Titow i N. G. Łaptiew. Ż. Obszcz. Chim. 18, 741 (1948). S. 8. Wykazano, że aromatyczne nitrozwiązki i arylohydroksylaminy pod działaniem kwasu azotowego, zawierającego tlenki azotu, mogą podlegać różnorodnym przemianom. prowadzącym do powstania mieszaniny odpowiednich nitrozwiązków, dwuazozwiązków i produktów w ich zmiany, p-dwunitrozwiązków. p-nitrozodwuarylohydroksyloamin i produktów ich przemian, kwasu szczawiowego i w końcu anomalnych nitrofenoli. posiadających hydroksyl w położeniu para w stosunku do miejsca. zajmowanego przedtem przez grupę nitrozową. Wydajność anomalnych nitrofenoli może dochodzić do 70% teor. Podano mechanizm tych reakcji. Teoretyczne wyjaśnienie przebiegu powstania anomalnych nitrofenoli znalazło pełne potwierdzenie przy doświadczalnym badaniu odpowiednich chemicznych własności różnych nitrozwiązków i arylohydroksylamin.

E. T.

O chlorowaniu kwasu sulfaminowego. W. W. Korszak, N. N. Lebedew i K. W. Borisowa Ż. Obszcz. Chim. **18**, 753 (1948). S. 4. Badano reakcję chlorowania kwasu sulfaminowego w różnych warunkach. Stwierdzono, że kwas sulfaminowy pod działaniem podchlorynu sodu lub chloru w środowisku alkalicznym ulega rozkładowi z wydzieleniem azotu. Produkty pośrednie chlorowania kwasu sulfaminowego — mono- i dwuchlorosulfaminowe kwasy — istnieją w roztworze jedynie przez krótki czas. Podano wyjaśnienie mechanizmu reakcji chlorowania kwasu sulfaminowego w środowisku kwaśnym i alkalicznym. *E. T.*

Badanie reakcji sulfonowania IX. Metoda otrzymywania β-sulfokwasu naftalenu przy podwyższonym ciśnieniu. A. A. Spryskow. Ż. Obszcz. Chim. 18. 749 (1948) S. 4. t. 2. Podano nową metodę sulfonowania naftalenu przy podwyższonym ciśnieniu dla otrzymywania β-sulfokwasu. Do naftalenu dodaje się monohydrat kw. siarkowego przy temp. 80—90°. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 4 godz. w naczyniu zamkniętym. Ciśnienie przy tym dochodzi do 2 atm. Metoda wyróżnia się dużym stopniem wykorzystania kw. siarkowego i niską zawartością α-izomeru w mieszaninie. Zawartość α-sulfokwasu ok. 6% sumy sulfokwasów. Zawartość kw. siarkowego w mieszaninie 4—5%. *E. T.*

Badania w szeregu antrachinonu. VIII. O wprowadzaniu rtęci do antronu. W. W. Kozłow. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 757 (1948). S. 10, r. 1, t. 3. Badano wprowadzanie rtęci do antronu z pomocą octanu i siarczanu rtęciowego. Rtęciowanie z pomocą octanu rtęciowego w kwasie octowym w różnych warunkach prowadzi do otrzymania dihydrodiantronu, antrachinonu. biantronu. rtęciowo-organicznego związku, odpowiadającego pod wzgl. budowy dihydrodiantrachinonylortęci. Stwierdzono. że reakcji wzajemnego działania antronu z octanem rtęciowym może towarzyszyć utlenienie antronu również do bezwodnika ftalowego i ftalidu. Rtęciowanie z pomocą siarczanu rtęciowego w monohydracie prowadzi również do dihydrodiantronu. antrachinonu, biantronu i rtęciowoorganicznego związku. *E. T.*

Barwniki szeregu dwu- i trójpirydylometanowego. I. Pirydynowe analogi fioletu krystalicznego. I. L. Knunijanc i W. M. Berezowskij. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 767 (1948). S. 8. r. 1. Otrzymano pirydynowe analogi fioletu krystalicznego i udowodniono ich budowę. Stwierdzono. że analogi pirydynowe barwników trójfenylometanowych. posiadające trzy grupy auksochromowe w położeniu p, są rzeczywistymi barwnikami.

E. T.

Barwniki szeregu dwu i trójpirydylometanowego. II. Pirydynowe analogi barwników dwu- i trójfenylometanowych i ich barwa. I. L. Kunijanc i W. M. Berezowskij. Ż. Obszcz. Chim. 18, **4**, 775 (1948). S. 10. b. 6. Przeprowadzono syntezę szeregu analogów pirydynowych leuko-zasad i barwników szeregu dwu- i trójfenylometanowych oraz zbadano ich barwę. Do wcześniej znanych nielicznych faktów, nie znajdujących objaśnienia w klasycznej strukturowo-chinoidowej teorii barwy, dołączono jeszcze bardziej wyraźne fakty całkowitego braku barwy u pirydynowych analogów barwników szeregu dwu- i trójfenylometanowego, posiadających dwa auksochromy w położeniu α rdzeni pirydynowych przy równoczesnej barwie związków, posiadających trzy grupy auksochromowe. Podano racjonalne objaśnienie tego zjawiska, jak też i przyczyny barwności barwników szeregu trójfenylometanowego. Przyczyną prawdopodobnie jest powstawanie dodatniego ładunku na metanowym atomie węgla. *E. T.*

IV. Chemia analityczna. Laboratorium.

Aparat do ulepszonej analizy termicznej, na przykładzie studium systemu p-dichlorobenzen-p-dibromobenzen-p-chlorobromobenzen. A. N. Campbell, L. A. Prodan. J. Am. Chem. Soc. **70**, 553 (1948). S. 9, t. 4, w. 9, r. 3. Opis aparatu i sposobu pracy pozwalającego na bardzo dokładny pomiar temperatury przy stygnięciu płynnych mieszanin tworzących stałe roztwory. Dokładna analiza wymienionego potrójnego systemu.

E. B.

Metoda badania metabolizmu węglowodanów w mikroorganizmach. W. Forsyth, D. Webley. Nature **162**, 150 (1948). S. 1, r. 1. Zastosowanie chromatografii papierowej do ilościowych badań metabolizmu w bakteriach. Jako przykład podane jest zużytkowanie sacharozy przez Leuconostoc mesenteroides. Podczas wzrostu bakterii na pożywce cukrowej, można oznaczyć tą metodą w każdej chwili ilość glukozy, fruklozy i sacharozy. *M. J.*

Chromatografia dwunitrofenyloaminokwasów i peptydów. D. Phillips, J. Stephen. Nature **162**, 152 (1948). S. 1. Sanger stwierdził, że oznaczenie grup aminowych na chromatogramie papierowym jest niemożliwe ze względu na powstające smugi. Autorzy art. zastosowali z bardzo dobrym rezultatem mieszaninę n-butanolu, fenolu, kollodyny i n-kwasu butylo-octowego do papieru Whatmana i przed próbą zneutralizowali amoniakiem. W ten sposób zidentyfikowali pewne aminokwasy. Oznaczenie dwunitrofenylo-peptydów przedstawia trudności, o ile hydroliza nie jest zupełna. *M. J.*

Sposób dozowania witamin A i D za pomocą metod optycznych. cz. I. J. Lahousse, Chimie et Industrie **60**, 119 (1948). S. 5, r. 2, t. 1. Autor podaje sposób przygotowania roztworów witamin, omawia błędy w oznaczeniu koncentracji witamin metodą kolorometryczną w zależności od grubej warstwy i jakości rozpuszczalnika lub rodzaju wiązki światła w pomiarze spektroskopowym. Dokładny opis ilościowego pomiaru spektroskopowego oraz sposoby stabilizacji źródła światła. *M. J.*

Określenie topliwości popiołu w paliwach stałych w atmosferze redukcyjnej. E. Rousseau, Chimie et Industrie **60**, 124 (1948). S. 13, r. 4, t. 7, w. 7. Oznaczenie topliwości 100 popiołów wykonano w warunkach zbliżonych do rzeczywistych — w atmosferze utleniającej lub redukcyjnej. Tabela strat ciężarów różnych popiołów w zależności od temperatury. Wykresy topliwości popiołów. Opis aparatury zastosowanej do doświadczeń. Wyniki otrzymane z popiołami o różnym składzie chem. wykazują wpływ negatywny części „niespalonej" na ogniotrwałość popiołu. *M. J.*

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. Rozdz. IV c. d. Maison de Navarre S. P. C. **21**, 381, (1948). S. 4. Metody badań fizycznych i chemicznych: maści bornej, kamforowej, fenolowej, rezorcynowej, siarkowej, cynkowej; kwasu olejowego, laurynowego, oleju oliwnego, środków utleniających, parafiny nat. i sztucznej, parafiny w kremach, odporności papieru na marszczenie się pod wpływem pary wodnej. *M. J.*

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. Rozdz. IV c. d. Maison de Navarre S. P. C. **21**, 489, (1948). S. 3, t. 2. Metody badań fizycznych i chemicznych. Sposób wykrycia benzoesanów wobec salicylanów, reakcje na pektynę i kwas d-galakturonowy, nadborany, olejek miętowy, perfumy, H_2O_2, petrolatum (mieszanina węglowodorów z ropy naft.), oznaczanie petrolatum w lanolinie. *M. J.*

Metoda sprawdzania barwy pudru. W. Edman S. P. C. **21**, 258 (1948). S. 4. Popularna metoda porównania 2 rodzaji pudru na białym lub szarym papierze przez obserwowanie linii granicznej między nimi. Międzynarodowy sposób (I. C. I.) określenia barwy pudru za pomocą spektrofotometru z zastosowaniem barwy wzorcowej określonej spółczynnikami trójchromatycznymi. Metoda Munsell polega na porównaniu próbki ze standartowo zabarwioną kartką papieru. Stosuje się 3 skale próbek. Nowa metoda: przygotowanie warstwy pudru na papierze i porównanie ze wzorcem. *M. J.*

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. c. d. rozdz. IV. M. de Navare, S. P. C. **21**, 167 (1948), S. 5. Zebrane z literatury ang. amer. i niem. wymagania, jakim muszą odpowiadać surowce kosmetyczne i metody analityczne sprawdzenia ich. Omówiono lanolinę, lecytynę, $MgCO_3$, MgO, stearynian magnezu, krzemian magnezu. Zmodyfikowana próba Kreisa, próba na zawartość ołowiu w pudrze i odczynnikach. *M. J.*

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. c. d. rozdz. IV M. de Navarre S. P. C. **21**, 277 (1948), S. 6. Próby na kwas malonowy, cytrynowy, mannitol, mentol, merkaptany, rtęć, sześciometylenoaminę, salicylan metylu, alk. metylowy w etylowym, molibdeniany, kw. jednochlorooctowy, tanolaminę, morfolinę, naftalenosulfoniany, azotany, neokalaminę, azot. *M. J.*

Szybka metoda chromatograficzna zmierzenia RF. D. Phillips, Nature **162**, 29 (1948). S. 1. *M. J.*

Biologiczne metody badania penicyliny. N. G. Heatley, Analyst, **73**, 244 (1948). S. 3. Zasadą tzw. metod biologicznych jest porównywanie przeciwbakteryjnej działalności badanego preparatu z działaniem standartu o znanej zawartości penicyliny. Po krótkim opisie 3 podstawowych metod (rozcieńczania, turbidometrycznej i dyfuzyjnej) podano sposoby oznaczania penicyliny w moczu krwi, mleku itp. ciekłych produktach organizmu. W zakończeniu opisane oznaczanie poszczególnych odmian penicyliny w ich mieszaninie. *Z. Ł.*

Oznaczanie penicyliny metodą rozcieńczania i rozdzielanie odmian penicyliny przez adsorpcję węglem. C. G. Pope. Analyst, **73**, 247 (1948). S. 3, r. 6, t. 2. Podano krótki opis metody, wpływ różnych czynników na dokładność oznaczenia. Przeprowadzono porównanie z innymi metodami. Opisano oznaczenie penicyliny G i K w ich mieszaninie na drodze adsorpcji węglem. *Z. Ł.*

Mikrobiologiczne oznaczanie penicyliny metodą turbidometryczną przy użyciu Staphylococcus Aureus. C. R. Bond i O. L. Davies. Analyst, **73**, 251 (1948). S. 4. Po historycznym szkicu rozwoju tej metody autorzy podają rezultaty swych prac doświadczalnych oraz wnioski dotyczące wpływu głównych czynników na dokładność oznaczeń. Zbadano wpływ pożywki, zaszczepienia, temperatury, inkubatora, czasu inkubacji, pH pożywki, bakteriostatyków, oraz efekt przerwy między dodaniem zaszczepionej pożywki do penicyliny, dodaniem formaliny a odczytem w absorpcjometrze. Przeprowadzono porównanie z innymi metodami badania oraz zestawiono zalety i wady metody turbidometrycznej. *Z. Ł.*

Uwagi o standartach penicyliny. C. R. Bond. Analyst, **73**, 254 (1948). S. 1. Podano pokrótce zmiany składu standartów w miarę postępów w oczyszczaniu mieszanin penicyliny i postępów w wyodrębnianiu poszczególnych odmian. *Z. Ł.*

Pięciowartościowy molibden jako odczynnik miareczkowy. Cz. I. Trwałość roztworów i oznaczanie jonu żelazowego. A. R. Tourky, M. Y. Farah i H. K, El,

Shamy. Analyst, 73, 258 (1948). S. 4, t. 1, r. 3. Chociaż zakres zastosowań pięciowartościowego molibdenu jako czynnika redukującego jest ograniczony, to jednak Mo posiada zalety stosunkowej trwałości i może być dłuższy czas przechowywany i używany bez przestrzegania specjalnych ostrożności. Omówiono sposób przyrządzania roztworu, trwałość roztworu, w różnych warunkach, szybkość utleniania pięciowartościowego molibdenu, potencjometryczne oznaczanie jonu żelazowego. Podano warunki doświadczenia i otrzymane rezultaty.

Z. Ł.

Pięciowartościowy molibden jako odczynnik miareczkowy. Cz. II. Miareczkowanie jodanów, bromianów, dwuchromianów i wanadynianów. A. R. Tourky, M. Y. Farah i H. K. El Shamy, Analyst, 73, 262 (1948). S. 4 t. 3, r. 6. Określono warunki, w jakich należy przeprowadzać miareczkowanie celem otrzymania dokładnych rezultatów. Wszystkie miareczkowania przeprowadzono potencjometrycznie. *Z. Ł.*

Pięciowartościowy molibden jako odczynnik miareczkowy. Cz. III. Mianowanie soli cerowych, żelazowych, dwuchromianów i wanadynianów w mieszaninie dwóch lub trzech z nich. A. R. Tourky, M. Y. Farah i H. K. El Shamy. Analyst, 73, 266 (1948). S. 3, r. 7. Oznaczanie poszczególnych soli w mieszaninie może być wykonane tylko w tym przypadku, jeśli istnieje dostatecznie wielka różnica między potencjałami redoks poszczególnych razem współistniejących układów. Ma to miejsce w wypadkach: 1. soli cerowych i żelazowych, 2. dwuchromianowych i żelazowych, 3. cerowych i wanadawych. Podano krzywe mianowań.

Z. Ł.

Oznaczanie węgla organicznego przez spalanie metodą pół-mikro. J. B. Rickson. Analyst, 73, 268 (1948). S. 6, t. 3, r. 2. Zagadnieniem interesującym autora jest oznaczanie organicznego węgla w glebach. Po przeglądzie i krytyce dotychczasowych metod autor omawia swą modyfikacje metody Ter Meulena. Podano rysunki i opis aparatury, wykaz roztworów do mianowania wytworzonego CO_2 oraz dokładny przebieg oznaczenia. Metoda zezwala na oznaczenie 2—6 mg węgla. Maksymalny błąd 1%. Czas oznaczenia około 1 godz. *Z. Ł.*

Oznaczanie ceru w żelazie odlewniczym. W. Westwood i A. Mayer. Analyst, 73, 275 (1948). S. 7, t. 3, r. 1. Opracowano metodę oznaczania niewielkich ilości ceru w żelazie odlewniczym zwykłym i stopowym. Po przekształceniu żelaza w żelazocyjanek, związek ceru z 8-hydroksychinoliną ekstrahowany jest z roztworu mieszaniną chloroformu z acetonem i oznaczany w absorpcjometrze. Zbadano wpływ zanieczyszczeń innymi metalami i podano metody ich usunięcia na drodze elektrolizy. Metoda nie nadaje się jedynie do próbek zawierających ponad 0,3% wanadu. Dokładność ± 0.00.% zawartości Ce. Czas oznaczenia 1¼ godz. *Z. Ł.*

Mikroanalityczny sposób badania czystości żywności ze specjalnym uwzględnieniem zbóż. D. W. Kent-Jones, A. J. Amos, P. S. Elias, R. C. A. Bradshaw i G. B. Thackeray. Analyst 73, 128 (1948). S. 13, r. 4, t. 3, fot. 9. Metoda polega na mikroskopowym stwierdzeniu obecności włosów (głównie gryzoni), względnie części owadów. Porcję badanej próbki hydrolizuje się, wzgl. fermentuje w celu przeprowadzenia do roztworu, po czym ekstrahuje się w rozdzielaczu eterem naftowym. Wspomniane części przechodzą do warstwy eterowej. Wyciąg w eterze naftowym przemywa się wodą i albo sączy, albo odparowuje na szalce Petryego. Bada się mikroskopowo albo odpowiednio spreparowany sączek, albo szalkę Petryego. *J. M*

Wydzielenie hyosciny i hyoscyaminy i próba na alkaloidy w roślinie Duboisia S. P. P. E. M. Trautner i M. Roberts. Analyst. 73, 140 (1948). S. 6, r. 2, t. 1. Autorowie przeprowadzają rozdzielenie metodą chromatograficzną, używając SiO_2 jako adsorbenta. Warstwy zaadsorbowanych alkaloidów i innych bezbarwnych zasad organicznych można wywołać na kolumnie chromatograficznej działając dwumetyloaminoazobenzenem (żółcienie metylowe) Dodatek tego barwnika do roztworu zasad w benzenie daje chromatogram na którym warstwy z zaadsorbowanymi zasadami pozostają jasno żółte i rozdzielone są czerwonymi warstewkami barwnika. Drogą odmycia absolutnym alkoholem udaje się rozdzielenie hyosciny od hyoscyaminy, o ile stosunek wzajemny ilości pierwszej do drugiej jest w granicach 1 : 4 do 1 : 6.

J. M.

Zastosowanie mikro-metody Dumasa do oznaczania azotu w paszy. E. P. White, F. B. Thomson i N. Brice. Analyst, 73, 146 (1948). S. 2, t. 1. Autorowie porównali wyniki zawartości azotu w paszach otrzymane metodą Kjeldahla z zastosowaniem katalizatora (K_2SO_4 + Se) z analogicznymi wynikami otrzymanymi mikro metodą Dumasa w trzech modyfikacjach. Najlepsze wyniki dała metoda z zastosowaniem $KClO_3$ prawie zgodnie z metodą Kjeldahla. *J. M.*

Metoda oznaczania małych ilości cynku w stopach używanych do wyrobu rur ołowianych i kabli obołowionych. B. S. Evans. Analyst, 73, 149 (1948). S. 4. t. 1. Autor podaje dokładny opis metody pozwalającej oznaczyć Zn w stopach zawierających obok Pb (ok. 99%) Sb i Cd. Zawartości Zn wyżej 0,001%. Metoda polega na oddzieleniu Cd, Pb i Sb i miareczkowaniu cynku żelazocyjankiem potasu wobec dwufenylokarbazonu jako wskaźnika. Analizy sprawdzone na wzorcowych stopach dały bardzo dobre wyniki. *J. M.*

Badanie reakcji kobaltu z żelazicyjankiem w odniesieniu do oznaczenia kobaltu w stali. B. Bagshawe i J. D. Hobron. Analyst, 73, 152 (1948). S. 6, t. 2, r. 3. Autorowie rozpatrują metodę potencjometrycznego miareczkowania jonu kobaltowego żelazicyjankiem w roztworze cytrynianu amonu. Oznaczono potencjał utleniający w systemach $Co^{\cdot\cdot}$ — $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ oraz $Fe(CN)_6''''$ — — $Fe(CN)_6'''$. Stwierdzono, że w miarę wzrostu stężenia kobaltu, spada ostrość zmiany potencjału i trudniej jest prawidłowo ustalić koniec miareczkowania. Podano dokładny opis zastosowania metody do analizy stali. Zbadano wpływ obecności Mn, Cr i V. Wyniki sprawdzono metodą absorpcyjną z nitrozo-R-solą. Zgodność dobra.

J. M.

Przybliżona analiza mieszanin przy pomocy metod opartych na częściowej rozpuszczalności i wysycaniu. G. M. Bennet, Analyst, 73, 191 (1948). S. 6, w. 2. Autor podaje trzy metody rozdzielania mieszanin organicznych (np. izomerów trudnych do rozdzielenia inną drogą) przy pomocy ługowania jednego ze składników rozpuszczalnikiem nasyconym pozostałymi. *J. M.*

Chemiczne i fizyczne metody oznaczania penicyliny. E. Lester-Smith, Analyst, 73, 197 (1948). S. 5, t, 1. Autor omawia rozwój historyczny metod oznaczania penicyliny. Omówiono metody polarograficzne, kolorymetryczne, hydrolityczne, jodometryczne, polarymetryczne, spektroskopowe. *J. M.*

Oznaczanie indywidualnych penicylin. Krytyczny przegląd niektórych proponowanych metod. W. R. Roon. Analyst, 73, 202 (1948). S. 6. t. 1. *J. M.*

Oznaczanie penicyliny na drodze hydrolizy alkalicznej. Stella J. Patterson i W. B. Emery. Analyst, 73, 207 (1948). S. 4, t. 2. Przystosowanie metody laboratorium Pfizera do seryjnych analiz. Ustalono ścisłe warunki stosowania metody. Podano metodę ekstrakcji penicyliny z zawiesiny w oleju i wosku pszczelim. *J. M.*

Spektroskopowe oznaczanie penicyliny. G. H. Twigg. Analyst, 73, 211 (1948). S. 3. Podano zastosowanie spektroskopii w nadfiolecie i podczerwieni do oznaczenia penicyliny całkowitej i poszczególnych odmian. *J. M.*

Zastosowanie związków aromatycznych arsenu w analizie chemicznej. I. A. I. Portnow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 594 (1948). S. 7, t. 2. Oznaczono stałe dysocjacji kwasów: fenyloarsonowego, arsanilowego, acetarsanilowego, p-oksyfenyloarsonowego, p-metylofenyloarsonowego, o-, m- i p-nitrofenyloarsonowego. Badano wpływ podstawników na stałe dysocjacji kwasów arsonowych. Zbadano warunki strącania szeregu kationów z pomocą kwasów arsonowych. Wykryto zależność rozpuszczalności soli kwasów arsonowych od polarnych wpływów podstawników. *E. T.*

Zastosowanie związków aromatycznych arsenu w analizie chemicznej. II. Metoda arsonatowa oznaczenia kobaltu. A. I. Portnow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 601 (1948). S. 4, t. 3. Podano ilościową metodę ozn. kobaltu. Metoda ta pozwala oznaczać kobalt w obecności niklu. Przy oznaczaniu jednego tylko kobaltu metoda arsonatowa posiada określone zalety w porównaniu z metodami stosowanymi obecnie, a mianowicie pod względem dokładności i szybkości. Przy oznaczaniu kobaltu w obecności niklu dokładność metody zależy od ilościowych stosunków kobaltu i niklu. *E. T*

Zastosowanie związków aromatycznych arsenu w analizie chemicznej. III. Ilościowe oznaczanie ołowiu w obecności metali ziem alkalicznych. A. I. Portnow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 605 (1948). S. 3, t. 2, b. 3. Oksyfeniloarsenian sodu strąca ilościowo ołów, a nie osadza metali ziem alkalicznych. Bromometryczne oznaczenie oksyfeniloarsonianu ołowiu daje bardzo dokładne wyniki. Oksyfeniloarsonian sodu pozwala oznaczać ołów w obecności metali ziem alkalicznych bez uprzedniego oddzielania tych ostatnich. Podaną metodę oznaczenia ilościowego ołowiu w obecności metali ziem alkalicznych można polecić jako dokładną i stosunkowo szybką. *E. T.*

V. Technologia chemiczna nieorganiczna.

Problem azotanu amonowego. L'Ind. Chim. 35, 122 (1948). S. 1. Powyżej temperatury topnienia (169° C) rozkład azotanu amonowego odbywa się wg następującego równania: $NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$. Istnieje jednak cały szereg możliwości innych:

	Ciepło wydziel. Cal/g w stałej objętoś.	Temperatura °C
1) $NH_4NO_3 = NH_3 + HNC_3$	370	1260
2) $NH_4NC_3 = N_2O + 2\,H_2O$	507	—
3) $NH_4NO_3 = N_2 + 2\,H_2O + O$	128	470
4) $2\,NH_4NO_3 = N_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$	110	430
5) $4\,NH_4NO_3 = 3\,N_2 + 2\,NO_2 + 8\,H_2O$	338	1120
6) $8\,NH_4NO_3 = 16\,H_2O + 2\,NO_2 + 4\,NO + 5\,N_2$	231	820

Literatura podaje związki, które sprzyjają rozkładowi azotanu stopionego, brak jednak danych co do substancji które wywoływałyby gwałtowny rozkład stałego azotanu amonu. Najbardziej aktywnymi są związki miedzi, manganu i chromu. *A. J.*

Izolacja elektryczna domeną przemysłu chemicznego. L'ind. Chim. 35, 142 (1948). S. 1. Opis całego szeregu nowych substancji stałych i ciekłych o wysokiej stałej dielektycznej. Substancje syntetyczne: silikonowe, chlorowane węglowodory — o znakomitych własnościach dielektycznych a przy tym niepalne, odporne chemicznie. Ciała stałe o dużej elastyczności. Ciała ciekłe stosowane zamiast oleju transformatorowego nie dają szlamu. *A. J.*

Zagadnienie azotanu amonowego. L'Ind. Chim. 35, 89 (1948). S. 1. Artykuł zawiera zestawienie prac poświęconych badaniu azotanu amonowego z krótkim omówieniem ich treści. Podaje również zalecenia specjalnej komisji do badania wybuchowości azotanu amonowego. Zalecenia dotyczą sposobu przechowywania w handlu azotanu oraz środków ostrożności. W szczególności wagony przed załadowaniem azotanu powinny być starannie oczyszczone i ew. myte jeśli w nich znajdują się pozostałości produktów z poprzednich transportów. Ładowanie powinno być staranne nie dopuszczające niszczenia worków. Magazyny winny mieć zapewnioną dobrą wentylację. Silosy betonowe czy murowane nie są specjalnie zalecane o ile nie są odpowiednio przystosowane przez zapewnienie wentylacji. Azotan amonu nie powinien być przechowywany w magazynach gdzie znajdują się materiały wybuchowe. Magazyny przed użyciem winny być czyste, wolne od śmieci i brudu. Stosy azotanu amonowego powinny znajdować się w odległości conajmniej 3-ch stóp od ściany; ich wysokość nie powinna przekraczać 12 stóp, szczyt stosu powinien znajdować się przynajmniej 12 cali od sufitu czy też belkowania. Długość i szerokość stosów nie powinny przekraczać 12 stóp. Koło każdego stosu powinno być przejście szerokości 3 stopy. Nawóz ten powinien być przechowywany zdala od substancyj organicznych, od rurociągów parowych wentylatorów, przewodów elektrycznych itp. źródeł ciepła. Palenie tytoniu i posługiwanie się otwartym ogniem powinno być wzbronione. *A. J.*

Otrzymywanie tlenku glinowego z gliny. L'Ind. Chim. 35, 61 (1948). S. 3, r. 2. W maju 1942 podjęto w U. S. A. (Bureau of Standards) prace nad otrzymywaniem tlenku glinu z glin dostępnych w kraju. W rok później uruchomiono odpowiednią instalację próbną. Artykuł opisuje wyniki doświadczeń z kaolinem w procesach następujących: 1) Prażenie glinki w temp. ok. 700° C; 2) Ługowanie rozcieńczonym kwasem solnym prażonego produktu; 3) Filtrowanie, celem usunięcia z roztworu zawierającego glin, nierozpuszczalnych krzemianów i innych zanieczyszczeń; 4) Stężanie roztworu; 5) Strącanie uwodnionego chlorku glinowego ($AlCl_3 . 6\,H_2O$) dodawaniem do stężonego roztworu gazu chlorowodorowego; 6) Oddzielanie kryształów uwodnionego chlorku glinowego; 7) Przemywanie otrzymanych kryształów; 8) Kalcynowanie uwodnionego chlorku glinowego; 9) Rekuperacja kw. solnego. Opisy powyższych procesów są szczegółowe, obejmują stosunki ilościowe, reagenty, wydajności, wskazania ruchowe, zagadnienie kalkulacji oraz wybór odpowiednich materiałów na aparaturę. *A. J.*

VI. Technologia chemiczna organiczna.

O naturze i własnościach asfaltów. Cz. I. Bestougeff M., Chim. et Ind. 60, 137 (1948). S. 5, t. 3. Przegląd i porównanie własności fizycznych i składu chem. asfal-

tów różnego pochodzenia. Dyskusja nad teorią Nellensteyna o istnieniu w asfaltach grafitu mikrokrystalicznego, przeciw czemu wypowiada się autor.

M. J.

Ciągła produkcja mydła metodą Sharples. G. Frampton, S. P. C. **21,** 154 (1948). S. 4, r. 2. Tłuszcz i roztwór elektrolitu przepływają w przeciwprądzie. I stadium: zmydlenie większości tłuszczu, II — domydlenie, III — wymycie gliceryny, IV — wykończenie. Opis uwzględnia głównie stosowaną aparaturę, podaje schemat metody wirówkowej (centrifugal process) Sharples oraz zalety w stosunku do metody period.: 1) mniejsze zużycie pary, 2) większa wydajność gliceryny, 3) mniejsze objętości roztworów wodnych. Budowa fabryk 6 wielkości w Ameryce.

M. J.

Usuwanie siarkowodoru z gazu na drodze mokrej metodą „Staatsmijnen-Otto". L'Ind. Chim. 35, 83 (1948). S. 5, t. 2. Przegląd metod usuwania siarkowodoru z gazu na drodze mokrej z podkreśleniem ich wad i zalet. W metodzie Staatsmijnen-Otto (S. M. O.) siarkowodór usuwany jest z gazu zawiesiną błękitu pruskiego w rozcieńczonym amoniakalnym roztworze wodnym. Roztwór zawiera również pewną ilość soli amonowych celem stabilacji błękitu pruskiego. Roztwór jest regenerowany powietrzem sprężonym w specjalnym aparacie — przewietrzniku. Ilość powietrza wdmuchiwanego. Stanowi 3—5% czyszczonego gazu. Utlenienie H_2S z gazu do S elementarnej następuje momentalnie i w sposób niemal ilościowy. Znikoma część tylko przechodzi na siarczyn amonowy i gromadzi się w roztworze. Siarka gromadzi się w postaci piany na powierzchni cieczy. Oddzielona siarka zostaje poddana płókaniu, następnie topieniu i destylacji. W ten sposób uzyskana siarka jest produktem handlowym. Jej cena bardzo wydatnie obniża koszty czyszczenia a nawet w pewnych warunkach je równoważy. W opisie tej metody podane są wszelkie przejawy procesu. Omówione są ogólne zasady absorpcji gazów i matematyczne ujęcie tego procesu. Szybkość absorpcji siarkowodoru oraz szybkość utleniania H_2S do S elementarnej potraktowana jest analogicznie. Obszernie potraktowane jest wyjaśnienie reakcji wtórnych. Metodą tą pracuje od 1939 roku Two Karbochemiczne w Tertre (Belgia). Czyszczony jest gaz koksowniczy w ilości 40 000 m^3/k. Artykuł podaje również charakterystykę ekonomiczną metody S. M. O.

A. J.

VII. Różne.

Inżynier w przemyśle chemicznym. J. Bigeon. L'ind. Chim. 35, 103 (1948). S. 5. W artykule tym przedstawiona jest rola i znaczenie przemysłu chemicznego w stosunku do innych przemysłów, zarys rozwoju francuskiego przemysłu chemicznego oraz rola i zadania inżyniera przemysłu.

A. J.

Bezpieczeństwo pracy w laboratoriach i fabrykach przemysłu nieorganicznego. F. Barillet. L'Ind. Chim. **35,** 123 (1948). S. 6, t. 3. Artykuł podaje w sposób szczegółowy szkodliwe działanie na organizm ludzki uranu i jego związków oraz metali promieniotwórczych i promieni α, β i γ, tudzież środki ostrożności i zapobiegawcze.

A. J.

Bezpieczeństwo pracy w laboratoriach i fabrykach przemysłu nieorganicznego. Barillet Francis. L'Ind. Chim. 35, 44 (1948). S. 3. Szczegółowe, dane co do szkodliwego działania na organizm ludzki oraz co do niebezpieczeństwa pożaru i eksplozji następujących metali i ich związków: platyna, iryd, osm, ruten, rod, pallad.

A. J.

Bezpieczeństwo pracy w laboratoriach i fabrykach przemysłu nieorganicznego. F. Barillet. L'Ind. Chim. **35,** 143 (1948). Artykuł końcowy serii omawia szkodliwe działanie metali promieniotwórczych i promieniowań alfa, beta, gamma, zawiera dane o środkach zapobiegawczych, o stałej opiece lekarskiej, profilaktyce itp.

A. J.

RAPORTY KOMISJI ALIANCKICH

Spis nr 3.

Lp.	Sygna		Treść
270.	F. R.	368	Przesłuchanie dr Guntera Spenglera, Monachium poprzednio z Instytutu badań węgla Politechniki Niemieckiej w Pradze.
271.	F. R.	426	Przesłuchanie dr Pier i współpracowników I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen (Oppau).
272.	F. R.	448	Wytwarzanie waniliny z odpadków sulfitowych.
273.	F. R.	729	Urząd administracji wojskowej w Niemczech (USA); Niemiecki przemysł wytwarzania smoły węglowej w wysokich temperaturach.
274.	F. R.	224	I. G. Hoechst w Ludwigshafen. Wytwarzanie kwasu siarkowego. Konwertor I. G. i katalizator wanadowy.
275.	ITEM 22 Nr XXIX—14		I. G. Farbenindustrie A. G. Leverkusen.

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce
Redaguje: Komitet Redakcyjny.
Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. M. Strzody 23. Telefon: 39-09.

R. 023503 Państw. Bpl. Z. Gr. Nr. 6 Gliwice — zam. Nr. 3 — 1400 szt. -I- 49.

OD REDAKCJI.

Artykuły i notatki prosimy nadsyłać w postaci jednostronnych maszynopisów, w dwu egzemplarzach. Maszynopis powinien posiadać margines z lewej strony. Pisownia z 1936 r. Proste wzory matematyczne należy podawać w tekście starannym ręcznym pismem. Złożone wzory matematyczne i strukturalne chemiczne prosimy podawać w formie nadającej się do wykonania kliszy drukarskiej, a więc pisane ręcznie tuszem na kalce lub białym bristolu.

Rysunki i wykresy należy wykonać tuszem na kalce lub białym bristolu, w powiększeniu od 1½ do 3-krotnym, opisane tylko zwyczajnym ołówkiem; grubość linii powinna uwzględniać pomniejszenie. Miejsce dla rysunków i wykresów należy zaznaczyć w tekście liczbami porządkowymi.

Autorowie artykułów oryginalnych otrzymują bezpłatnie 50 odbitek. Za umieszczone artykuły i notatki wypłacamy honoraria autorskie; referaty z literatury naukowej obcej honorować będziemy wyższą stawką.

Redakcja zastrzega sobie prawo odrzucenia artykułów w razie uznania za nienadające się do druku, oraz prawo modyfikacji (w porozumieniu z autorem). Rękopisów nie zwraca się.

Przedruk dozwolony z podaniem źródła.

Prenumerata kwartalna: wynosi 300 zł.

Komplety IV rocznika do nabycia w administracji pisma po 400 zł.

Ceny ogłoszeń: według umowy.

Rachunek bieżący: P. K. O. Katowice, Nr. III — 5226.

CZAS ODNOWIĆ PRENUMERATĘ